N° d'ordre
283

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANCOIS DUPUY

Contribution à l'étude de la fluorescence retardée des carbures aromatiques en solution et du pyrène cristallisé

Soutenue le FÉVRIER 1970, devant la commission d'examen :

MM.	A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut	*Président*
	R. SERVANT, Professeur	*Examinateurs*
	J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur	
	R. LOCHET, Professeur	
	S. LEACH, Directeur de Recherches au CNRS	

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0004

N° d'ordre
283

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS DUPUY

Contribution à l'étude de la fluorescence retardée des carbures aromatiques en solution et du pyrène cristallisé

Soutenue le FÉVRIER 1970, devant la commission d'examen :

MM. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut ..... *Président*

R. SERVANT, Professeur .....
J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur ..... *Examinateurs*
R. LOCHET, Professeur .....
S. LEACH, Directeur de Recherches au CNRS .....

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES
351, Cours de la Libération - TALENCE -

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique Nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie Minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique Physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique

M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie Physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
Mlle LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. SOURISSEAU	Chimie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. N.	Calcul infinitésimal
M. N.	Informatique
M. N	Hydrogéologie

Maitre de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maitres de conférences

Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie

M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. DRESS	Mathématiques
M. GARNIER	Biophysique
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif

M. LLORENS.

A

Monsieur le Professeur A. ROUSSET

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme et à mes enfants

A tous ceux qui me sont chers

AVANT-PROPOS

On désigne par "fluorescence retardée" une émission de même composition spectrale que la fluorescence directe (ou transition $S^* \rightarrow S$) et qui a pour origine l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet suivant le mécanisme :

$$^3A + {}^3A \rightarrow {}^1A + A$$

$$^1A \rightarrow A + h\nu$$

Dans cette hypothèse, la durée de vie de la fluorescence retardée doit être égale à la moitié de celle de la molécule dans l'état triplet : on s'explique alors l'écart considérable entre les durées de vie des fluorescence directe (10^{-8}s.) et retardée (10^{-3}s. à quelques secondes).

La fluorescence retardée a d'abord été observée dans les vapeurs des carbures aromatiques (1958) mais une explication correcte du mécanisme n'a été possible qu'après la découverte de la fluorescence retardée de ces mêmes carbures dans les solutions.

L'hypothèse d'une annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet a été avancée indépendamment par les auteurs de cette découverte : Muel (1962) avec les solutions rigidifiées de 3-4 benzopyrène, Parker et Hatchard (1962) avec les solutions fluides de carbures aromatiques et Czarnecki (1961) avec des solutions solides de naphtalène dans le plexiglass, chaque auteur ayant imaginé un mécanisme compatible avec des conditions expérimentales aussi différentes.

Enfin la découverte de la fluorescence retardée des cristaux moléculaires, a attiré l'attention des chercheurs sur l'existence de l'exciton triplet qui ne se manifeste pas comme l'exciton singulet par une émission.

Pour expliquer l'annihilation de deux triplets, on a dû invoquer deux mécanismes très différents suivant qu'il s'agit de vapeurs, de solutions fluides ou de cristaux moléculaires. Dans les deux premiers cas, l'annihilation est liée à la rencontre de deux molécules dans l'état triplet. Dans le cristal, les molécules restant immobiles, c'est grâce à la migration de l'énergie électronique sous forme d'exciton triplet que deux molécules voisines peuvent être portées simultanément dans l'état excité.

Dans le cas des solutions rigidifiées, le mécanisme est moins évident puisqu'aucun des deux invoqués ci-dessus, migration des molécules ou exciton n'est applicable.

Nous avons pensé que pour choisir entre les hypothèses avancées par différents auteurs dans le cas des solutions rigidifiées et comprendre l'origine de la "flambée" qui précède la fusion (effet Muel) il fallait étendre les mesures de Muel à d'autres solutés que le 3-4 benzopyrène et à différents solvants.

L'étude des solutions cristallisées, dopées au benzène, nous a permis de pénétrer plus avant dans l'environnement des molécules de soluté et dans son incidence sur l'annihilation des triplets.

Par une étude de nombreux cas de fluorescence retardée sensibilisée nous avons prouvé, qu'il y avait toujours, à l'origine, l'annihilation de deux triplets, quelque soit le mode de transfert de l'énergie électronique que l'on puisse envisager.

La présence de dimères excités ou excimères dans les solutions de pyrène éclairées en lumière ultra-violette (365 nm) se traduit par deux émissions de fluorescence retardée, celle du monomère (violette) et celle de l'excimère (bleue). En variant les conditions expérimentales, nous avons pu, dans chaque cas préciser les mécanismes de formation des excimères et de leurs émissions retardées.

Enfin pour interprêter les luminescences des solutions concentrées de pyrène, et plus spécialement leurs compositions spectrales et l'effet de la température, nous avons entrepris une étude très complète des fluorescences directes et retardées du pyrène cristallisé.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Moléculaire que dirige Monsieur le Professeur Rousset. Qu'il veuille bien accepter l'expression de ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant parmi ses chercheurs et pour ses conseils et ses encouragements qui ne m'ont jamais fait défaut.

J'exprime mes sentiments de reconnaissance à mon parrain au CNRS, Monsieur Sydney Leach, Directeur de Recherches, pour la bienveillance de ses jugements et de ses conseils.

Je remercie également Monsieur le Professeur Servant qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Joussot-Dubien, pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné pour mes travaux. Grâce à ses relations personnelles avec les Professeurs C.A.Parker et J.B. Birks, j'ai toujours disposé d'une bibliographie très complète et constamment mise à jour des travaux de ces savants anglais.

J'exprime mes sentiments de très profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Lochet qui m'a fait largement profiter de sa grande habilité expérimentale, tout en m'initiant à l'emploi d'un appareillage perfectionné qu'il avait mis au point.

Je tiens à exprimer également à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire, mes sentiments très cordiaux pour leur étroite et amicale collaboration. Je citerai particulièrement A. Martinez, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Pau, G. Nouchi, Chargé de Recherches au C.N.R.S., Y. Rousset, Maître-Assistant et Y. Peyraut, J.C. Arnal, Mme Martin, H. Touati, J.Vignalou, J. Sancey et J.M. Turlet candidats au D.E.S. ou au D.E.A.

TABLE DES MATIERES

		Page
AVANT-PROPOS		
CHAPITRE I :	RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA FLUORESCENCE RETARDEE DES VAPEURS, DES SOLUTIONS ET DES CRISTAUX	1
I-1	Généralités sur les fluorescences de longue durée; Cas de la fluorescence retardée	3
I-2	Rappel des travaux antérieurs sur la fluorescence retardée	4
	a) - Fluorescence retardée dans le cas des vapeurs	4
	b) - Fluorescence retardée dans le cas des solutions	6
	c) - Fluorescence retardée dans le cas des cristaux	7
CHAPITRE II :	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9
II-1	Montage optique	11
	A - Phosphoroscope équipé d'un moteur synchrone	11
	- Influence de la durée de vie sur le rendement du phosphoroscope	13
	B - Phosphoroscope à vitesse variable	15
	- Mesure de la durée de vie	17
	C - Spectrographes	18
II-2	Systèmes de refroidissement	18
	A - Solutions non dégazées	18
	B - Solutions dégazées	19
II-3	Emulsions photographiques et mesures des intensités	20
CHAPITRE III :	ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FLUORESCENCE RETARDEE DANS LES SOLUTIONS	21
III-1	Généralités	23
III-2	Solutions alcooliques - effet de la température	23
III-3	Effet du dégazage	27

III-4 Mesure des durées de vie 29

III-5 Influence du solvant vitreux 30

III-6 Solvants cristallisés 32

III-7 Variations avec le flux excitateur 38

III-8 Variations avec la concentration 42

III-9 Essai d'interprétation 47

CHAPITRE IV : FLUORESCENCE RETARDEE SENSIBILISEE 53

IV-1 Introduction 55

IV-2 Transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ 56

IV-3 Transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ 58

IV-4 Annihilation préalable de l'énergie électronique de deux molécules du donneur dans l'état triplet, suivie d'un transfert par résonance $^1D \rightarrow {}^1A$ 59

Conclusion générale sur la FR sensibilisée 66

CHAPITRE V : LES LUMINESCENCES DES SOLUTIONS ETENDUES DE PYRENE ET LE MECANISME DE LA FLUORESCENCE RETARDEE 69

V-1 Introduction 71

V-2 Effet de la température sur une solution alcoolique 72

V-3 Essai d'interprétation 75

V-4 Etude critique des résultats obtenus par d'autres auteurs 76

V-5 Fluorescence retardée sensibilisée de l'impureté 78

CHAPITRE VI : LES LUMINESCENCES DU PYRENE : SOLUTIONS CONCENTREES ET CRISTAUX 81

VI-A Solutions concentrées 83

VI-A-1 Résultats expérimentaux 83

VI-A-2 Conclusion 87

VI-B Cristaux 88

VI-B-1 Résultats expérimentaux 88

VI-B-2 Interprétation 92

RESUME ET CONCLUSION 97

CHAPITRE I

RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA FLUORESCENCE RETARDEE DES VAPEURS, DES SOLUTIONS ET DES CRISTAUX

I-1 GENERALITES SUR LES FLUORESCENCES DE LONGUE DUREE; CAS DE LA FLUORESCENCE RETARDEE

On appelle "fluorescence retardée" une émission de même composition spectrale que l'émission correspondant à la transition $S^* \longrightarrow S$ du niveau électronique singulet de plus basse énergie S^* vers le niveau fondamental (et que nous appelons fluorescence directe), mais de durée beaucoup plus longue (de 10^{-3} à quelques secondes au lieu de 10^{-8}s). Cette émission retardée s'explique par l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans leur état triplet, suivant le mécanisme :

$$^3A + {}^3A \longrightarrow {}^1A + A$$

$$^1A \longrightarrow A + h\nu$$

Dans cette hypothèse, la durée de vie de la fluorescence retardée (FR) doit être égale à la moitié de la durée de vie dans l'état triplet. On comprend alors d'une part l'écart considérable entre les durées de vie des fluorescences directe et retardée, d'autre part la variation avec les conditions expérimentales (température, état physique) de la durée de vie de la FR puisque la désactivation, et donc la durée de vie des molécules dans l'état triplet, peut varier considérablement avec ces conditions.

Des émissions de même composition spectrale que la fluorescence directe et de durée de vie beaucoup plus longue peuvent être obtenues par des mécanismes différents de celui que nous signalons.

Sous l'effet de l'agitation thermique, les molécules portées au préalable dans leur état triplet de plus basse énergie peuvent atteindre l'énergie correspondant à l'état singulet le plus bas S^* et revenir dans l'état fondamental par l'émission radiative $S^* \longrightarrow S$. Ce type d'émission, phosphorescence de J et F. PERRIN ou phosphorescence α de G.N. LEWIS et KASHA, ne s'observe guère qu'avec les solutions de colorants à la température ordinaire; pour les carbures aromatiques, la différence d'énergie des niveaux S^* et T qui peut varier entre 4000 et 10000 cm^{-1}, est beaucoup plus élevée que l'énergie des phonons (200 cm^{-1} pour T = 300°K) et la transition $S^* \longleftarrow T$ ne se produit pas.

Dans les solutions vitreuses à basse température (77°K) on peut provoquer l'ionisation de certaines molécules par absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevée, que ce photon soit absorbé par des molécules dans l'état fondamental ou par des molécules dans l'état triplet. Le retour de l'électron peut s'accompagner d'une émission de même composition spectrale que la phosphorescence ou la fluorescence. Dans ce dernier cas, on dit qu'on a affaire à une fluorescence différée. La loi de la décroissance avec le temps n'est pas exponentielle : le retard par rapport à l'excitation s'explique par un séjour de l'électron éjecté dans des pièges. Ce séjour, qui est lié aux possibilités de diffusion des électrons dans la solution, n'est pas caractéristique de la molécule émettrice (sauf si la recombinaison ion + électron est rapide et le processus radiatif lent, comme dans le cas de l'émission $T \longrightarrow S$). Une fluorescence différée est peu probable si l'on excite les solutions d'acènes par les radiations appartenant à la bande de plus grande longueur d'onde du spectre d'absorption.

On trouvera dans le mémoire "Fluorescence à longue durée de vie des composés organiques" de S.Leach et E. Mirgidicyan dans Actions chimiques et Biologiques des Radiations, 9ème série, 1966 IV, p.117 une étude critique très complète de la fluorescence différée et une bibliographie très complète sur les fluorescences de longue durée de vie.

I-2 RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA FLUORESCENCE RETARDEE

a) - Fluorescence retardée dans le cas des vapeurs

C'est avec les vapeurs organiques que la FR a été observée tout d'abord sans cependant que les premiers auteurs en aient attribué l'origine à l'annihilation de deux triplets.

Ainsi, P. Dikun [1,1] dans le cas de la fluorescence de la vapeur de phénanthrène avait observé deux émissions de durées de vie et d'intensités très différentes. La plus intense est la fluorescence directe de très courte durée de vie 10^{-8} s., la plus faible, décalée vers le rouge, a une durée de vie de quelques millisecondes.

R. Williams [1,2], a étudié les émissions retardées non seulement avec le phénanthrène mais également avec l'anthracène, le pérylène et le pyrène. L'intensité est toujours très faible, sauf pour le phénanthrène, où on a pu comparer les intensités des deux émissions, rapide et lente, pour différentes pressions. La fluorescence lente augmente avec la pression plus rapidement que la fluorescence brève. Sa durée de vie est une fonction linéaire croissante de l'inverse de la pression.

L'identité des spectres des émissions, lente et rapide, était vérifiée seulement dans le cas de l'anthracène et du pérylène.

Pour rendre compte de cette fluorescence retardée, Williams a imaginé la formation d'un dimère excité provenant de la rencontre d'une molécule excitée ^1A et d'une molécule dans l'état fondamental.

$$A + h\nu \longrightarrow {}^1A \quad \text{(rapide)}$$

$$^1A + A \longrightarrow (A'A) \quad \text{(rapide)}$$

Ces molécules dans l'état excité sont plus fortement liées que dans l'état fondamental. Le dimère possède un excès d'énergie vibrationnelle, quelques kilocalories, libérée par la formation de la liaison entre les molécules ^1A et A. Sous l'effet des chocs avec les molécules neutres plus abondantes, l'excimère va perdre lentement cet excès d'énergie vibrationnelle. Enfin, un dernier choc provoque la rupture du dimère et comme conséquence, la désactivation avec émission de la molécule qui a gardé l'excitation; ces deux derniers processus sont rapides.

$$(A\ {}^1A) \longrightarrow {}^1A + A$$

$$^1A \longrightarrow A + h\nu$$

La durée de vie τ de l'excimère "stabilisé" par un excès d'énergie vibrationnelle, est liée au nombre de chocs, donc à la pression p, puisque $\tau = k/p$. La différence d'énergie entre $(A\ {}^1A)$ et $A + {}^1A$ est due aux forces de Van der Waals : ces forces sont particulièrement intenses lorsque deux molécules planes ayant des systèmes "électrons π" très étendus viennent au parallélisme.

Plus récemment, R.Stevens, E. Hutton et G.Porter [1,3] ont montré que lorsqu'on étudie le phénanthrène, le spectre de la fluorescence retardée est caractéristique de la molécule d'anthracène et non de la molécule de phénanthrène, même si l'on utilise du phénanthrène soigneusement purifié contenant moins de 4×10^{-5} partie d'anthracène; dans la vapeur

qu'ils ont étudiée, la concentration en anthracène ne dépassait pas 10^{-8} mole par litre.

Cette découverte n'a pas amené leurs auteurs à infirmer les hypothèses de Williams quant à la formation d'excimères du phénanthrène, mais ils ont admis que la durée de vie des excimères était suffisamment longue pour qu'avant leur dissociation, ils rencontrent une molécule neutre d'anthracène; cette dernière est alors portée dans son état S^* par transfert d'énergie électronique aux dépens de l'excimère.

Nous retrouverons ce comportement de l'anthracène impureté dans l'étude de la fluorescence retardée des solutions de naphtalène et de phénanthrène.

E. Hutton et B.Stevens [I,4] ont observé une fluorescence retardée dans la vapeur du pyrène à 300°C sous 100 mm de Hg. En ajoutant du naphtacène sous une pression de 0,09 mm de Hg, ils ont fait apparaître la fluorescence retardée du naphtacène aux dépens de celle du pyrène : ces auteurs ont envisagé des transferts d'énergie électronique entre un excimère du pyrène de longue durée de vie (10^{-3} s.) et les molécules du naphtacène. Comme dans le cas du pyrène pur, le spectre de la fluorescence retardée est celui du monomère.

Il fallait donc supposer que la stabilité de l'excimère était liée aux chocs et que la dissociation en deux molécules, l'une excitée, l'autre neutre, précèdait la désactivation avec émission de la molécule excitée, puisque la composition spectrale de la fluorescence retardée était identique à l'émission quasi-instantanée (10^{-7} s.) du monomère.

Ainsi jusqu'à la découverte de la FR dans les solutions, pour interpréter la FR des vapeurs, leurs auteurs ont fait intervenir la formation d'excimères, ou dimères excités, en invoquant la théorie et les mesures de Förster [I,5] sur la fluorescence des solutions de pyrène. Il convient de remarquer que les excimères des solutions concentrées de pyrène ont une émission de composition spectrale différente de celle du monomère et qu'il fallait donc admettre que dans le cas des vapeurs, une dissociation de l'excimère devait toujours précéder le processus d'émission radiative.

Au contraire, les mesures sur la FR des vapeurs aromatiques effectuées à partir de 1963, ont été interprétées par leurs auteurs, parfois les mêmes qu'avant 1962, à partir d'un processus analogue à celui qui avait permis à Czarnecki [I,6] , Parker et Hatchard [I,7] , Muel [I,8] de rendre compte des propriétés de la FR des solutions fluides ou rigidifiées.

Il s'agit maintenant des travaux de B. Stevens, M.S. Walker et E. Hutton [I,9] et relatifs aux vapeurs d'anthracène, de pérylène et de pyrène excitées par les raies du mercure groupées autour de 365 nm. Ils ont montré que les intensités des FR qui émergent d'un phosphoroscope type Becquerel varient comme le carré de l'excitation. Par contre, leurs mesures de durée de vie se réduisaient à celle du triplet pour l'anthracène.

En opérant sur les vapeurs d'anthracène, de naphtalène et de phénanthrène sous différentes pressions, Zahlan et coll.[I,10] ont comparé les intensités de la fluorescence directe et de la FR pour en déduire le taux k_{S^*T} de la transition intersystème $S^* \rightarrow T$. Le rapport $\frac{k_{S^*T}}{k}$ (où k est l'inverse de la durée de vie dans l'état singulet) est de l'ordre de 0,3 pour l'anthracène (entre 1 et 3 Torr), de 0,2 pour le naphtalène (entre 10 et 50 Torr); il croît de 0,3 à 0,9 quand la pression de phénanthrène passe de 10 à 50 Torr. [I,11] .

b) - FR dans le cas des solutions

L'annihilation de l'énergie électronique de deux triplets a été avancée pour la première fois par Czarnecki [I,6] qui découvrit une émission de FR avec le naphtalène en solution ($c = 10^{-3}$ g/cm^3) dans le méthacrylate de méthyle polymérisé. Aussi bien à la température ordinaire qu'à celle de l'air liquide, il a observé une émission de même composition spectrale que la fluorescence directe, mais évidemment de beaucoup plus longue durée de vie puisqu'elle émerge d'un phosphoroscope type Becquerel. Il a admis qu'il s'agissait d'un transfert de l'énergie électronique entre deux molécules à l'état triplet et qui se retrouvent dans l'état fondamental après que l'une d'elles a été portée dans l'état singulet excité. Le spin total est conservé si les deux molécules dans l'état triplet ont leurs spins antiparallèles. Avec les notations de Czarnecki, A^{**}, A^{*} et A sont respectivement les molécules excitées dans l'état S^{*}, dans l'état T et dans l'état fondamental.

$$A^{*}\,\downarrow\downarrow \;+\; A^{*}\,\uparrow\uparrow \;\longrightarrow\; A^{**}\,\downarrow\uparrow \;+\; A\,\downarrow\uparrow$$

Aucune mesure de durée de vie n'est reportée, l'influence de la concentration est annoncée devant faire l'objet d'une publication ultérieure. L'absence de FR avec les solutions de phénanthrène a été attribuée à la durée de vie plus courte de ces dernières molécules dans l'état triplet.

En réalité la FR du phénanthrène avait été obtenue quelques mois avant (décembre 1960) par M.D. Khalupovskii [I,12] à partir d'une solution dans l'éther refroidi à -180°C. Au dessous des longueurs d'ondes des maxima, on a reporté les durées de vie τ en secondes, mesurées par cet auteur.

λ mμ	417	437	446	465	485	495	510	546	564
τ	1,04	1,08	1,08	1,64	1,80	2,00	2,00	1,96	2,00

Le spectre de plus grande longueur d'onde est l'émission T ⟶ S du phénanthrène. Celui de plus courtes longueurs d'onde a même composition spectrale que l'émission S^{*} ⟶ S de l'anthracène. Nous verrons que la FR sensibilisée de l'anthracène supprime celle du phénanthrène même lorsque le degré de pureté du phénanthrène est très élevé. C'est sans doute pourquoi cet auteur, ne pouvant relier l'émission de courte longueur d'onde à la transition S^{*} ⟶ S du phénanthrène, a expliqué ces deux émissions retardées par l'existence d'un second état métastable d'énergie plus élevée que celle du triplet, la transition entre ces deux états étant interdite. C'est en définitive la complexité du spectre, due à la FR sensibilisée de l'anthracène, qui est à l'origine de cette interprétation erronée.

Des études plus complètes de la FR des solutions ont été menées parallèlement et indépendamment par Parker et Hatchard [I,7] dans les solutions fluides et par B. Muel [I,8] dans les solutions rigidifiées.

L'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet a été confirmée par des mesures d'intensités en fonction de la concentration et de l'intensité d'excitation et des mesures de durée de vie. Il fallait vérifier que l'intensité était proportionnelle au carré de l'énergie absorbée et que la durée de vie était la moitié de celle de la molécule dans l'état triplet dans la même solution.

L'existence d'une FR dans les solutions fluides n'a posé aucun problème quant au mécanisme du transfert de l'énergie électronique entre les molécules dans l'état triplet puisqu'on

pouvait supposer que l'annihilation suivait immédiatement la rencontre des deux triplets. La diminution du nombre de chocs quand on passait des vapeurs aux solutions refroidies (mais non rigidifiées) était compensée par une plus longue durée de vie des molécules excitées.

Avec les solutions rigidifiées à 77°K, où toute diffusion est pratiquement supprimée, pour expliquer l'existence d'une FR de faible intensité, puis sa brusque augmentation au voisinage immédiat de la température de fusion (effet Muel) plusieurs hypothèses avaient été avancées. Une meilleure connaissance des transferts triplet-triplet en solutions rigides et de nouvelles expériences devaient nous permettre de préciser le mécanisme de l'annihilation. Nous aurons l'occasion, en rapportant les résultats de nos mesures, de citer plus longuement les travaux de Muel et de Parker et Hatchard.

c/ - FR dans le cas des cristaux

C'est dans un cristal d'anthracène que l'annihilation des triplets a été observée pour la première fois : on porte directement les molécules dans l'état triplet sous l'effet d'une intense irradiation dans le domaine d'absorption $T_0 \leftarrow S$, en utilisant l'éclair d'un laser déclenché [1,13]. Le cristal éclairé en lumière rouge (6950 Å) émet une luminescence bleue caractéristique de la fluorescence de l'anthracène. C'est la migration de l'énergie électronique sous forme d'exciton, ici l'exciton triplet, qui est à l'origine de la FR; l'annihilation se produisant lorsque deux molécules voisines sont portées simultanément dans l'état triplet. C'est une vérification indirecte de l'existence d'un exciton triplet, puisqu'avec le cristal d'anthracène comme avec tous les cristaux moléculaires d'acènes, on n'obtient pas d'émission de phosphorescence.

Mais on peut également, et avec une excitation moins puissante mais ultra-violette, porter les molécules dans la bande de l'exciton singulet, et obtenir par conversion intersystème, l'exciton triplet et enfin la FR par migration et annihilation des triplets [1,14].

Le spectre d'excitation de la FR dans la région visible coïncide avec le spectre de la bande interdite $T \leftarrow S$. Ici la durée de vie de la FR ne peut être comparée à celle de l'exciton triplet puisqu'on n'observe pas d'émission correspondante. On peut cependant observer l'émission $T \rightarrow S$ sensibilisée des impuretés plus rouges mais la durée de vie de la phosphorescence de l'impureté est celle de la molécule isolée. Mais on peut observer la FR sensibilisée de ces impuretés, l'exciton singulet retardé étant piégé et, sauf dans les cristaux très purs, la FR de l'impureté (comme l'anthracène dans le naphtalène) peut être plus intense que celle du composé principal (ici le naphtalène). Mais qu'il s'agisse du solvant ou du soluté, les durées de vie sont les mêmes; elles sont liées à la durée de vie de l'exciton triplet et sont environ 10^3 fois plus courtes que celles de ces molécules en solutions rigidifiées à 77°K.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Du point de vue des techniques mises en jeu, nos mesures peuvent se diviser en deux groupes : d'une part, l'étude des spectres de luminescences (identifications et mesures d'intensités), d'autre part les mesures de durée de vie. Pour la plupart de ces mesures, nous avons utilisé un phosphoroscope type Becquerel et opéré par photographie.

Dans de nombreux cas, comme par exemple dans l'étude des solutions rigidifiées à la température de l'azote liquide, l'émission de fluorescence retardée (FR) est de très faible intensité si on la compare aux luminescences généralement observées jusqu'ici, phosphorescence $T \rightarrow S$ et fluorescence rapide $S^* \rightarrow S$. C'est pourquoi nous avons dû adapter sur nos phosphoroscopes des sources excitatrices puissantes, lampe à vapeur de mercure SP 500 à optique de quartz, riche en UV et arc au xénon (XBO 450 W) qui donne une émission continue très intense dans le visible.

II - 1 MONTAGE OPTIQUE

Les phosphoroscopes, du type Becquerel, ont été construits à l'atelier du Laboratoire. Dans tous les cas, on a utilisé un seul disque pour interrompre le flux excitateur et le flux luminescent : on peut ainsi réduire à l'épaisseur des faisceaux, soit quelques millimètres, la distance qui, sur le disque, sépare la fin de l'excitation du début de l'observation et cependant supprimer le faisceau excitateur dès le début de l'observation avec une grande sûreté.

A/ - Phosphoroscope équipé d'un moteur synchrone

La description détaillée se trouve dans la thèse de IIIème cycle de Y. Meyer (Bordeaux, 1960). Le schéma de principe et les dessins d'exécution que nous rapporterons simplement ici (Fig. II, 1, 2, 3,) ont été publiés et commentés au Journal de Physique [II, 1].

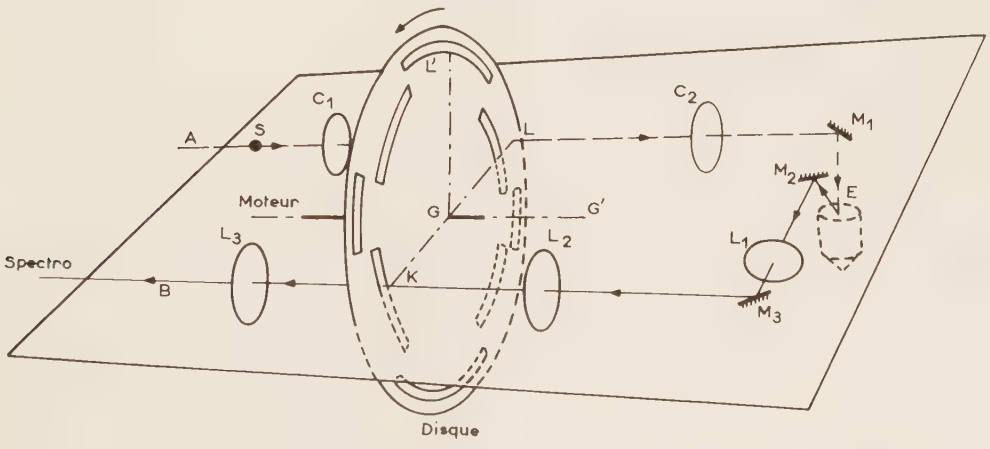


Figure II, 1

La source excitatrice est une lampe à vapeur de mercure SP 500 à optique de quartz modulée à 100 éclairs par seconde. Le disque est entraîné par un moteur synchrone tournant à 1500 tours/minute. On obtient donc 4 éclairs à chaque tour du disque, d'où l'emploi de 4 ouvertures décalées de 90° tant pour l'excitation que pour l'observation.

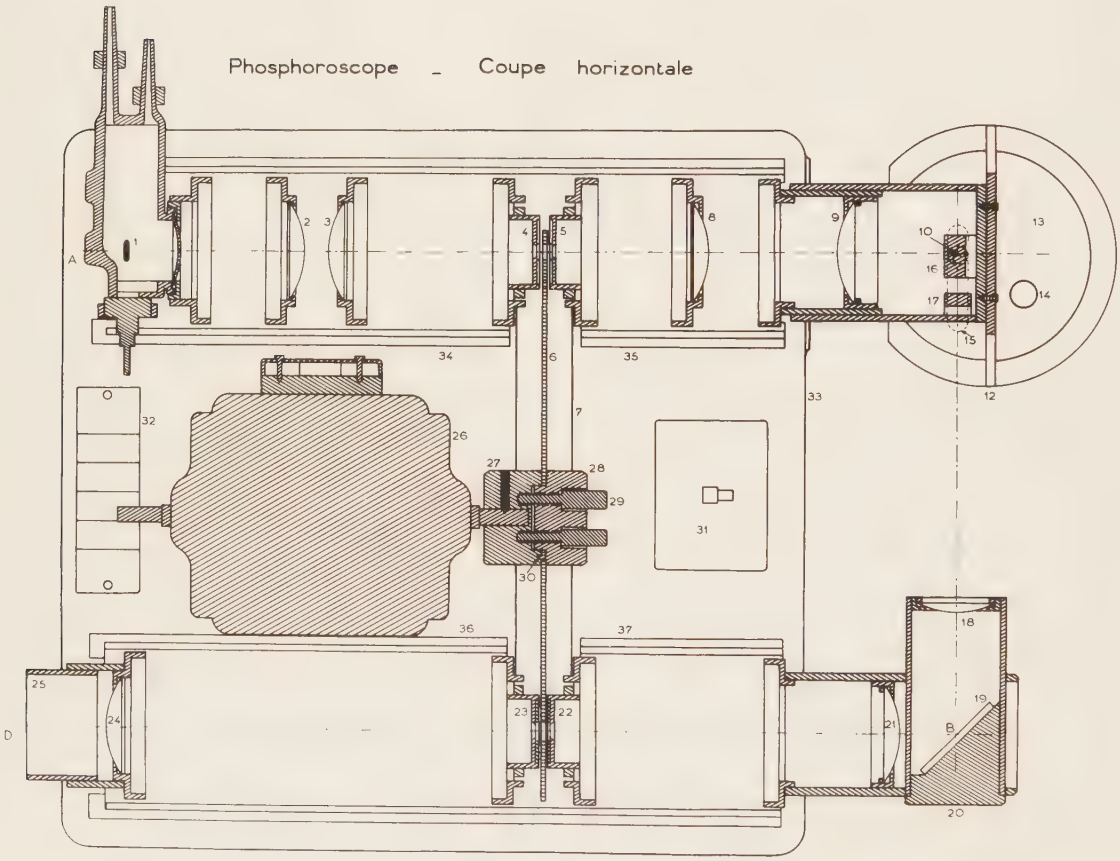


Figure II,2

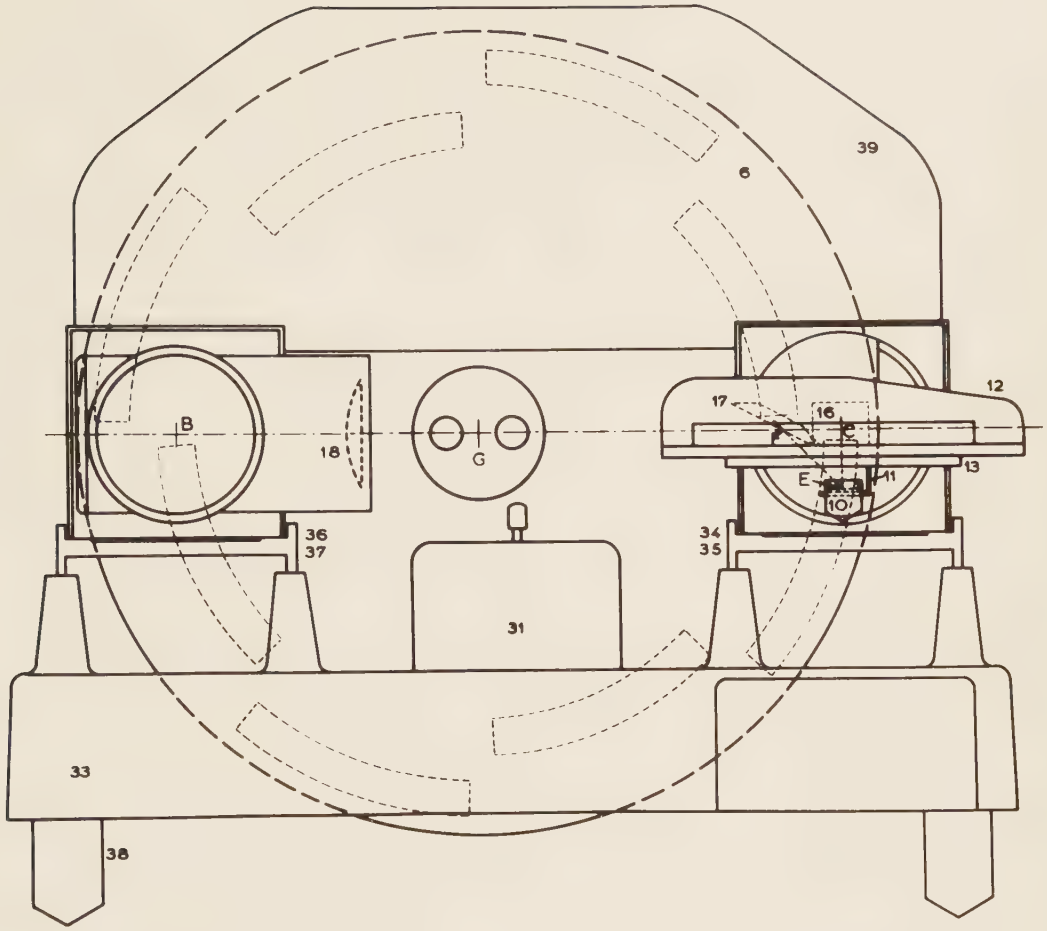


Figure II,3

- Influence de la durée de vie sur le rendement du phosphoroscope

Nous supposerons que l'intensité de la luminescence décroit suivant une fonction exponentielle du temps. Soit τ la durée de vie. Nous admettrons que le début de l'observation suit immédiatement la fin de l'excitation (ce qui ne pourrait être obtenu qu'à partir de fentes d'entrée et de sortie infiniment fines) et que les durées de l'observation et de l'excitation sont égales à $T/2$, T étant la période des éclairs, ici 10^{-2} s. Supposons d'abord que la durée de vie soit beaucoup plus courte que 10^{-2} s. Dans ces conditions, toute l'émission provoquée par une excitation qui a duré de 0 à $T/2$ est pratiquement terminée avant le temps T, c'est-à-dire qu'on peut calculer le flux reçu par le spectroscope en limitant

l'émission à l'intervalle ($T/2$, T) (Fig. II,4).

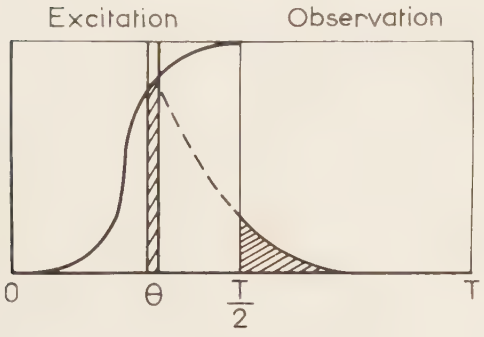


Figure II,4

Le rapport entre le flux qui sort du phosphoroscope et le flux que la solution envoie sur la fente de sortie dépend de la forme de l'éclair d'excitation. Admettons que l'intensité de la lampe SP 500 soit une fonction sinusoïdale du temps de période $T = 10^{-2}$ s et que le disque soit calé sur le moteur synchrone de façon que le maximum d'intensité coïncide avec la fin de l'excitation (*). Prenons l'origine des temps au point 0. On peut poser que l'éclairement de la fente excitatrice au temps θ est proportionnel à $1 - \cos 2\pi\theta/T$.
Le flux luminescent excité par cette fraction de l'éclair et qui franchit la fente de sortie entre $T/2$ et T est donné par :

$$\Phi^1_\theta = \frac{W}{\tau}(1-\cos 2\pi\theta/T)\int_{T/2-\theta}^{T-\theta} \exp(-\frac{t}{\tau})dt$$

où W est le flux total envoyé sur la fente entre θ et ∞.
On en tire :

$$\Phi^1_\theta = W\exp(-\frac{T}{2\tau})\left[1-\exp(-\frac{T}{2\tau})\right]\exp(\frac{\theta}{\tau})\ (1-\cos 2\pi\frac{\theta}{T})$$

Pour obtenir le flux luminescent correspondant à l'éclair tout entier, il faut ajouter les valeurs de Φ^1_θ obtenues pour toutes les positions que la fente excitatrice occupe entre 0 et $T/2$.

$$\Phi^1 = W\left[1-\exp(-\frac{T}{2\tau})\right]\exp(-\frac{T}{2\tau})\int_{\theta=0}^{\theta=T/2}(1-\cos 2\pi\frac{\theta}{T})\exp(\frac{\theta}{\tau})\,d\theta$$

On trouve :

$$\Phi^1 = W\tau\left[1-\exp(-\frac{T}{2\tau})\right]\left\{\left[1-\exp(-\frac{T}{2\tau})\right] + \frac{1+\exp(-\frac{T}{2\tau})}{1+4\pi^2\frac{\tau^2}{T^2}}\right\}$$

Si on suppose maintenant que τ n'est plus négligeable devant $T/2$, il faut alors ajouter les flux qui sortent des différentes ouvertures du disque. Ces flux sont en progression géométrique

(*) - On peut s'en assurer en recevant l'éclair excitateur sur une cellule photo-électrique et en étudiant le courant photo-électrique sur un oscilloscope. Je remercie M.Vaucamps, Maitre-Assistant au Laboratoire d'Optique Moléculaire, qui nous a fourni ce montage auxiliaire.

de raison $\exp(-\frac{T}{\tau})$. Leur somme s'obtient en multipliant par $\left[1-\exp(-\frac{T}{\tau})\right]^{-1}$ le flux émis Φ^1 entre $T/2$ et T, calculé ci-dessus; on trouve :

$$\Phi = W\tau\left(\text{th}\left(\frac{T}{4\tau}\right) + \frac{1}{1+\pi^2/4\left(\frac{4\tau}{T}\right)^2}\right)$$

Sur la figure (II,5) nous avons tracé la courbe $\Phi/W = f(\tau)$.

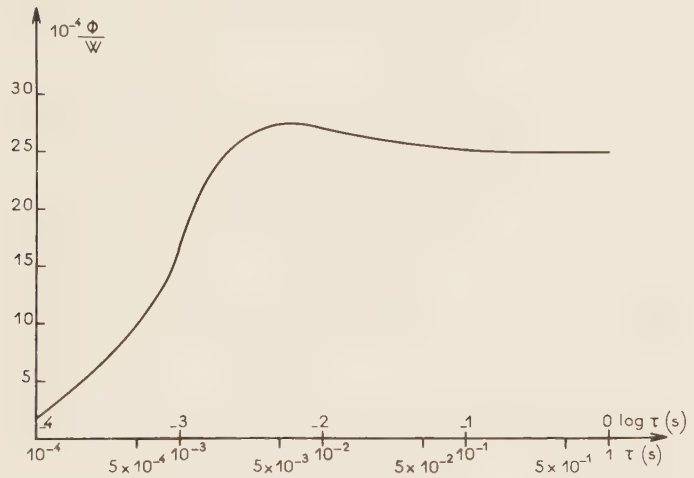


Figure II,5

A cause de la largeur finie des fentes d'entrée et de sortie, on doit établir un retard voisin de 10^{-4}s entre la fin de l'excitation et le début de l'observation, de sorte que nos calculs ne s'appliquent pas pour les valeurs de τ inférieures à 5.10^{-4}s.

On voit qu'à partir de $\tau = 5.10^{-2}$s, la valeur de Φ/W est pratiquement constante. En ce qui concerne nos mesures, où les valeurs de τ sont toujours supérieures à 10^{-3}s, on en conclut que les corrections ne sont importantes, tout en restant inférieures à 50% , que si parmi les rayonnements dont on compare les flux, l'un d'eux a une durée de vie inférieure à $1,6.10^{-3}$s.

B/ - Phoroscope à vitesse variable

Ainsi les phosphoroscopes synchrones qui utilisent une source modulée de grand éclat (ici une SP 500) se sont révélés particulièrement efficaces pour étudier les émissions retardées de faible intensité mais dont les durées de vie sont supérieures à 10^{-4}s. Mais on ne peut s'en servir pour effectuer des mesures de durée de vie qui sont basées sur les variations du flux luminescent avec la vitesse de rotation du moteur.

Nous avons utilisé un phosphoroscope type Becquerel, dont le disque entraîné par un moteur à courant continu peut tourner à des vitesses constantes comprises entre 6 et 6 000 tours/minute.

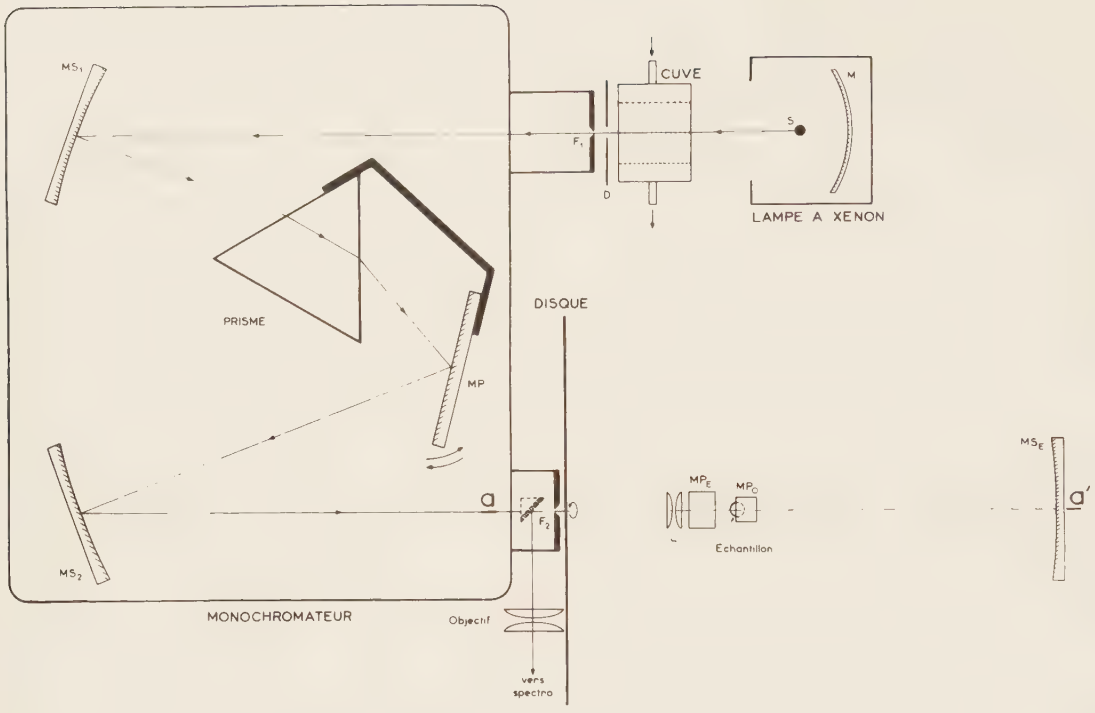


Figure II,6

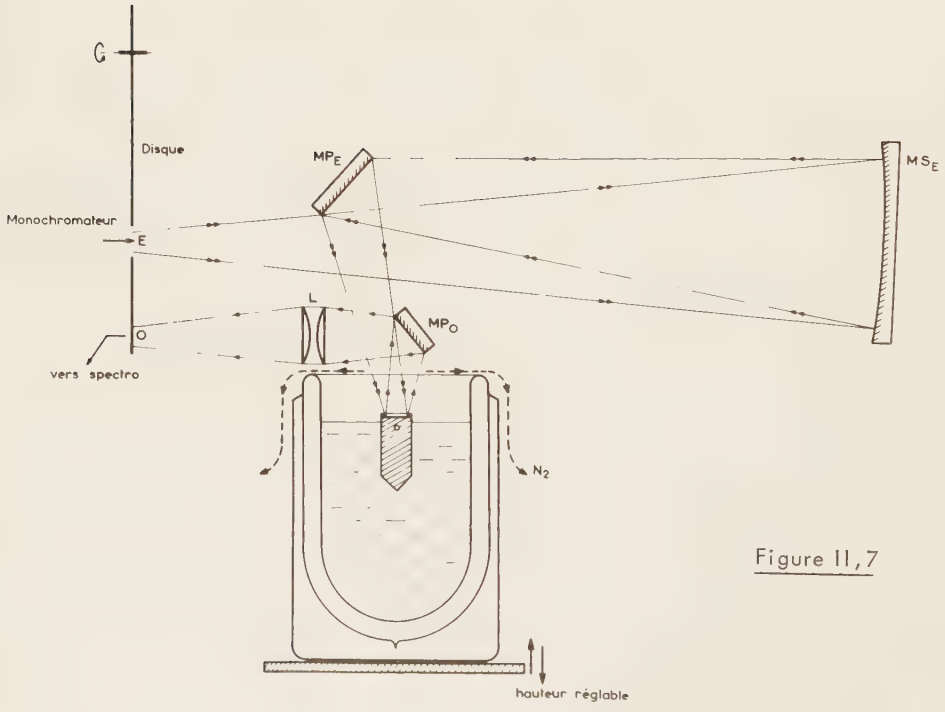


Figure II,7

Sa description détaillée a été publiée au Journal de Physique [II,2] Nous en rapporterons ici simplement le schéma du montage optique (Fig.II,6) et un bref résumé du principe de la mesure de durée de vie.

La source excitatrice est un arc au xénon (XBO 450 W) qui est projeté par un miroir éllipsoïdal, sur la fente d'un monochromateur du type à déviation constante (Trégor de Jobin et Yvon) ouvert à f/3,2. On projette sur l'échantillon l'image de la fente de sortie grâce aux miroirs MSE et MPE. Tout contre la fente de sortie, se trouve le disque unique, calé sur l'axe du moteur à vitesse variable, qui module à la fois le faisceau excitateur et le faisceau luminescent reçu par le spectrographe (Fig.II,7).

Mesure de la durée de vie

La figure (II,8) représente un disque percé de quatre secteurs d'excitation et quatre secteurs d'observation, d'angles au centre voisins de 90°.

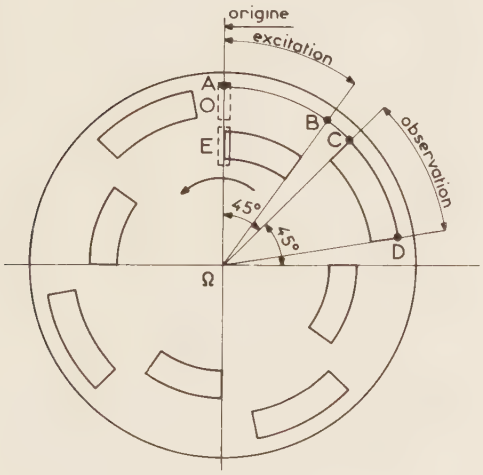


Figure II,8

En prenant pour origine des temps, le début de l'excitation, nous désignons par t_e la durée de l'excitation et t_1 le début de l'observation. Ces durées sont reliées à la vitesse par :

$$t_e = \frac{\overset{\frown}{A\ \Omega\ B}}{2\ \pi\ N} \qquad t_1 = \frac{\overset{\frown}{A\ \Omega\ C}}{2\ \pi\ N}$$

où N est le nombre de tours par seconde.

Si on suppose les faisceaux excitateur et luminescent très étroits, et si on pose $t_1 = t_e(1+\alpha)$ on démontre, que si l'intensité I_o de l'excitation est constante, le flux moyen ou encore l'énergie E reçue par la plaque photographique par unité de temps est donnée par :

$$E = I_o\ e^{\alpha \frac{te}{\tau}} \left[\frac{1 - e^{te/\tau}}{te/\tau} \right]^2$$

L'éclairement reçu par la plaque photographique, est donc lié très simplement à t_e et à α et donc pour un disque déterminé à la vitesse de rotation de ce disque.

Si on trace les courbes Log $E t_e$ en fonction de t_e, on trouve qu'après passage par un maximum, on obtient une décroissance linéaire avec une pente égale en valeur absolue à $\frac{\alpha}{\tau}$. Avec le disque que nous avons utilisé ($\alpha = 0,2$) la durée de l'excitation t_e se déduit de la vitesse de rotation n en tours/minute par la relation :

$$t_e = 6,3/n$$

Finalement on trace la courbe $\log_{10} E/n$ en fonction de $1/n$ et si p est la valeur absolue de la pente de la partie rectiligne, on peut écrire :

$$\tau_s = 0,55/p$$

En définitive, on mesure les densités Δ sur les plaques photographiques, correspondant à des temps de pose égaux, mais obtenues avec des vitesses variables du phospho-

roscope et de la droite $\log \frac{\Delta}{n} = f(\frac{1}{n})$ on déduit l'inverse de la pente p et la durée de vie $\tau = 0,55/p$.

C/ - Spectrographes

Pour les études de distribution spectrale d'une part et les études de variations d'intensité d'autre part, nous avons utilisé des spectrographes à prismes, mais de luminosités très différentes.

Deux d'entre eux ont les objectifs de chambre ouverts à f/4,5 et des prismes respectivement en quartz et en uviol. La dispersion est de l'ordre de 600 cm^{-1} par mm dans la région 320 nm avec le quartz et de 350 cm^{-1} par mm dans la région 410 nm avec l'uviol.

Deux autres sont équipés d'un objet catadioptrique ouvert à f/0,65; l'un à optique de verre, l'autre à optique de quartz. La maquette a été construite à l'atelier du Laboratoire et les dispersions sont respectivement de 3000 cm^{-1} par mm dans la région 410 nm et 5500 cm^{-1} par mm dans la région 320 nm. Le principe a fait l'objet d'une publication à la revue d'Optique [II,3] . Les améliorations apportées ont été publiées au Journal de Physique [II,4] .

II - 2 SYSTEMES DE REFROIDISSEMENT

Nous avons mis au point deux types de cryostats suivant que nous opérions sur des solutions dégazées ou non.

A/ - Solutions non dégazées

Le principe du montage est celui préconisé par M.Lochet. Le porte-échantillon est une tige cylindrique en aluminium de 2 cm de diamètre, maintenue verticale et creusée à sa partie supérieure d'une cavité cylindrique de volume 1 cm^3 environ où l'on dépose la solution ou la poudre cristalline. L'éclairage et l'observation se font sensiblement à la verticale grâce à deux miroirs inclinés.

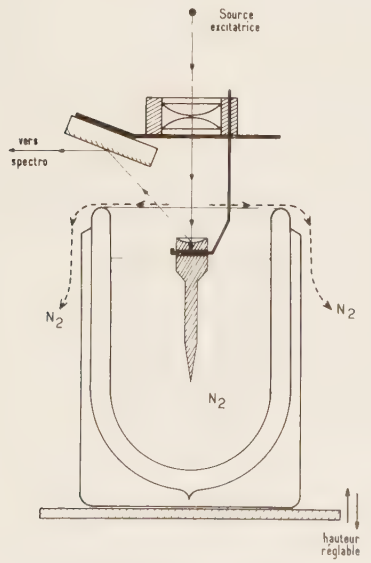


Figure II,9

La partie inférieure de cette cellule plonge dans l'azote liquide dont le niveau est situé à 3 cm du bord du vase Dewar; l'échantillon est ainsi très efficacement refroidi et il se trouve dans une atmosphère d'azote froid et sec. Cet azote, très dense, déborde régulièrement du vase, évitant d'une part le givrage de l'échantillon, d'autre part son oxydation.

Pour étudier les solutions à des températures comprises entre -196°C et -110°C, domaine de température dans lequel, l'effet du dégazage intervient peu, nous n'avons eu qu'à modifier légèrement la forme de la cellule (Fig.II,9). Le cylindre d'aluminium est plus court, la partie inférieure étant de plus faible diamètre (0,5 cm). Si on fait varier la longueur immergée de cette tige, on porte et et on maintient facilement la solution à des températures comprises entre -196°C et -110°C.

Mais avec une telle cellule, nous avons eu quelques difficultés notamment pour repérer la température de la solution. En effet, la partie supérieure de l'échantillon, donc en particulier la partie centrale qui est excitée et qui est responsable de l'émission, est relativement éloignée du métal de la cellule. De ce fait, on peut penser que la température indiquée par le thermocouple est inférieure à celle de la partie intéressante de la solution.

Pour palier à ce défaut, nous avons remplacé la cavité supérieure cylindrique par une gorge de 1 mm de largeur et de 1 mm de profondeur au centre, orientée suivant un diamètre de la face supérieure de la cellule. Dans ces conditions, la solution est entièrement recouverte par l'image de la source excitatrice. Ainsi les conditions d'excitation et de refroidissement sont les mêmes pour tous les points de cet échantillon réduit à un faible volume et nous pouvons donc supposer que la température de la solution est uniforme et très peu différente de celle du métal qui l'entoure.

Nous repérons cette température au moyen d'un thermocouple Cuivre-Constantan étalonné, dont la soudure est placée dans l'aluminium à moins de 0,2 mm au dessous de la solution.

B/ - Solutions dégazées

Nous utilisons un système de tubes comprenant deux parties amovibles (Fig.II,10). La partie supérieure a la forme d'une demi-sphère; elle est surmontée d'un robinet à vide à double voie, qui tient un vide de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mm de Hg pendant plusieurs jours. La partie inférieure consiste en un tube coudé en pyrex ou en quartz. Les deux parties sont liées par un rodage fin et étanche. Le volume élevé qui surmonte la partie coudée constitue un réservoir qui facilite le dégazage et la conservation du vide.

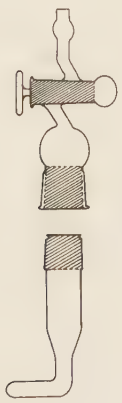


Figure II,10

Le principe du dégazage est celui utilisé par Porter et Wilkinson [II,5]. On fait le vide sur la solution refroidie à 77°K. Au réchauffement une partie des gaz dissous dans le liquide, se retrouve dans le réservoir supérieur. En maintenant le tube coudé dans l'azote liquide, on fait à nouveau le vide. Ces deux opérations, réchauffement et pompage, sont répétées plusieurs fois jusqu'à ce qu'à la température de l'azote liquide, la pression reste inférieure à 10^{-4} mm de Hg.

Pour étudier ces solutions dégazées à différentes températures, on utilise un bloc d'aluminium placé dans un Dewar (Fig.II,11) dont on peut faire varier la température en l'aspergeant d'azote liquide. A sa partie supérieure, nous avons creusé une gorge profonde recevant la partie coudée du tube qui s'y trouve en contact étroit avec le métal porté à basse température. Avec un thermocouple Cuivre-Constantan, on vérifie que la température de la solution à l'endroit où l'on projette l'image de la source excitatrice est de 10°C supérieure à celle mesurée dans le bloc. Mais le volume de la solution étant relativement important (entre 2 et 3 cm^3) il faut

attendre plusieurs minutes pour que la température reste stable et identique en tous les points du tube. Grâce à la valeur élevée de la capacité calorifique du bloc d'aluminium (0,36 Kcal) on peut fixer la température à une valeur quelconque comprise entre -196°C et + 25°C pendant environ 1/2 heure, soit le temps nécessaire pour certaines longues poses photographiques comme celles relatives aux solutions fluides. On évite le givrage en balayant la partie supérieure du tube par un courant d'azote gazeux et sec dont le débit est réglé à partir d'une résistance chauffante plongée dans un Dewar.

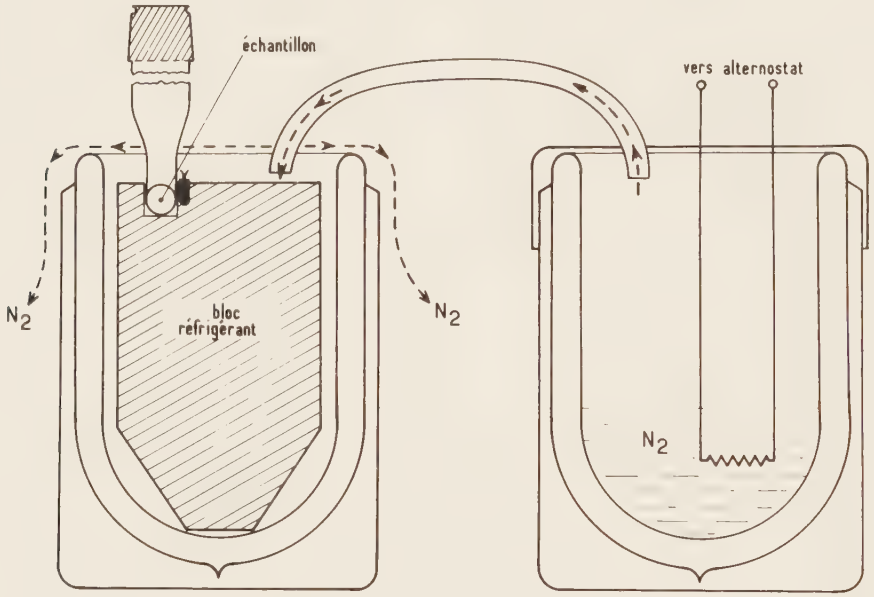


Figure II,11

Pour limiter les erreurs, chaque série d'expériences est faite au cours d'un réchauffement en partant d'une température très inférieure à celle que l'on veut fixer. En opérant toujours avec les mêmes vitesses de réchauffement, les mesures sont facilement reproductibles.

II-3 EMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES ET MESURES DES INTENSITES

Nous avons utilisé les émulsions photographiques Kodak, soit Panchro-Royal soit Tri-X. Ces émulsions sont très sensibles dans la région 300-550 nm et la courbe de variation des densités en fonction de l'éclairement reste linéaire dans un grand intervalle avec une pente (gamma) relativement élevée; ce qui permet, pour les mesures photométriques à partir de densités du même ordre, d'obtenir des résultats précis et rapides une fois le gamma connu (par l'emploi d'échelons étalonnés par exemple).

Les clichés sont enregistrés au microdensitomètre Joyce où grâce à l'emploi d'un coin compensateur on obtient directement les densités photographiques.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FLUORESCENCE RETARDEE DANS LES SOLUTIONS

III-1 GENERALITES

Suivant leur aspect à 77°K, ou suivant leur comportement en ce qui concerne la FR, on peut classer les solvants en trois catégories :

- les solvants vitreux : éthanol, 3-méthylpentane, méthylcyclohexane et certains mélanges : E P A (éther 5 + pentane 5 + alcool 2), E.A. (éther 1 + alcool 1), MCP-MCH (méthylcyclopentane 1 + méthylcyclohexane 1);
- les solvants cristallisés purs : carbures linéaires saturés et cyclohexane;
- les solvants cristallisés dopés au benzène : xylène, toluène, carbures linéaires saturés additionnés de quelques pour cent de benzène.

Pour différents couples solvant-soluté, la solution étant ou non dégazée, nous avons étudié les variations d'intensité de la FR en fonction de la température, de la concentration et de la variation de l'intensité d'excitation.

Pour une même solution, nous avons parfois également observé, comme l'avait signalé Muel [III, 1] , une médiocre reproductibilité des intensités : ce qui s'explique par la difficulté de retrouver des conditions expérimentales rigoureusement identiques, car nous verrons qu'il suffit, dans certains cas, d'une légère variation de la température ou de l'excitation (liée à une variation de tension aux bornes de la lampe excitatrice), pour modifier sensiblement l'intensité de la FR.

Enfin l'intensité mesurée à 77°K, dépend fortement de l'état du "verre" obtenu par refroidissement d'un solvant vitreux : transparent ou légèrement translucide, homogène ou craquelé; cet aspect peut dépendre pour un même solvant de la vitesse de refroidissement, du volume de la solution, de la nature du soluté et de sa concentration.

C'est pourquoi, dans chaque cas, nous avons systématiquement répété de nombreuses fois nos mesures et retenu seulement les résultats groupés autour d'une valeur moyenne.

III-2 SOLUTIONS ALCOOLIQUES - EFFET DE LA TEMPERATURE

Le solvant est ici l'alcool éthylique pur du point de vue chimique mais non absolu car il est toujours légèrement hydraté au cours des manipulations. Par refroidissement on obtient un verre très rigide à -130°C. On peut atteindre -196°C, sans qu'apparaisse un début de cristallisation. Nous avons d'abord repris l'étude des solutions alcooliques du 3-4 benzopyrène, (3-4B P) qui constitue l'essentiel de la partie du mémoire de Muel, relative à la FR. Nous avons ensuite étendu les mêmes types de mesures à d'autres solutés.

Dans le domaine des températures où nous avons opéré (-196° , -120°C) les durées de vie de la FR et de la phosphorescence $T \rightarrow S$, sont de l'ordre de la seconde : la vitesse angulaire du phosphoroscope est largement suffisante pour que les flux émergents du phosphoroscope, donc les éclairements reçus sur la plaque photographique, soient indépendants de la durée de vie.

Comme d'autre part les deux émissions FR et $T \rightarrow S$ sont obtenues simultanément sur la même plaque photographique, le rapport de leurs intensités n'est pas affecté par une modi-

fication des conditions expérimentales au cours d'études successives de ces deux rayonnements.

De l'étude sensitométrique de nos clichés, nous avons déduit les variations, avec la température de l'intensité de la FR et de la phosphorescence T ⟶ S. Cette dernière émission, qui ne varie sensiblement pas de -196°C à -135°C, décroit brusquement à partir de cette température pour disparaître vers -115°C.

Quel que soit le soluté, on obtient sensiblement la même allure pour la courbe $I_{FR} = f(t)$ (Fig. III,1) : on voit que l'intensité de la FR, qui est faible à -196°C,

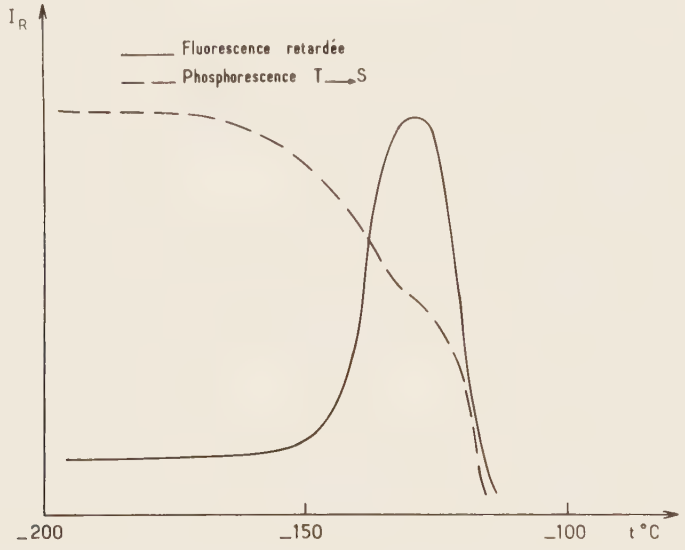


Figure III,1

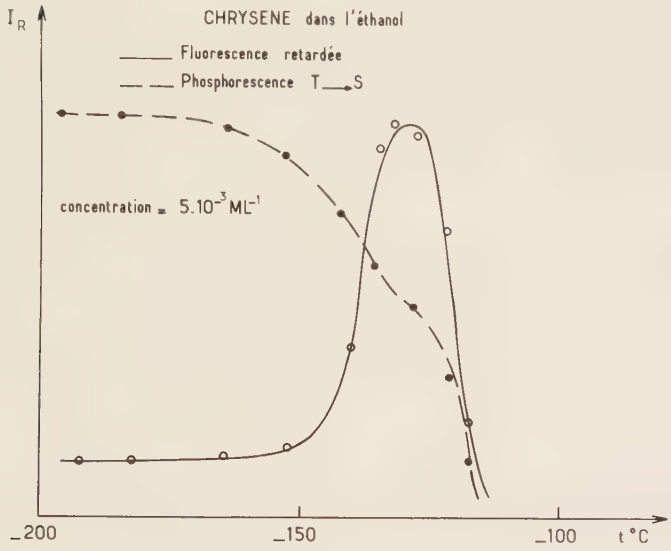
reste sensiblement constante au cours du réchauffement tant que la température reste inférieure à -145°C, qu'elle croît brusquement à partir de -135°C, passe par un maximum aux environs de -120°C et décroît ensuite très rapidement. A partir de -115°C, son intensité est trop faible pour qu'on puisse en suivre l'évolution au moyen des plaques photographiques.

En ce qui concerne les solutions de 3-4 BP, en opérant sensiblement dans les mêmes conditions que Muel, nous avons retrouvé pour la variation de l'intensité de la FR en fonction de la température, un comportement analogue à celui rapporté par cet auteur si ce n'est que, comme pour tous nos différents solutés, la température du maximum se place à -120°C, soit à environ 20°C au dessus de la température indiquée par cet auteur.

Cas du chrysène (Fig. III,2)

L'étude du spectre d'absorption laisse prévoir une excitation efficace à partir des raies 365 nm du mercure. Effectivement, on obtient des spectres de luminescence

de forte intensité : dans la région spectrale 370-410 nm pour la fluorescence et entre 520 et 600 nm pour la phosphorescence T → S, dont la durée de vie est égale à 2.3s. à -196°C. Le maximum à -125°C est ici très aigu, l'intensité qui atteint une valeur 100 fois plus élevée qu'à -196°C, est comparable à l'intensité du maximum de la phosphorescence T → S à -196°C.



A partir d'échantillons de chrysène, qui contiennent des traces d'anthracène (de l'ordre de 10^{-6} M/M) vers -125°C, au spectre de la FR du chrysène, s'ajoute celui de l'anthracène dû à la FR sensibilisée de cette impureté.

Avec du chrysène pur, on voit apparaître à -125°C une large bande centrée sur 430 nm, qui est due à la FR de l'excimère.

Figure III,2

Cas du naphtalène (Fig. III,3)

Avec une concentration de l'ordre de 10^{-3} ML^{-1}, on obtient des spectres très structurés, qu'il s'agisse de la fluorescence dans la région 320-350 nm ou de la phosphorescence T → S au delà de 520 nm. La durée de vie de cette dernière émission est égale à 2,8 s. à -196°C.

L'intensité de la phosphorescence T → S est très élevée à la température de l'azote liquide et ne varie pratiquement pas jusqu'à -150°C, si l'on excepte un minimum peu accentué vers -170°C, la diminution relative y étant de l'ordre de quelques centièmes (3 à 6% selon les solutions).

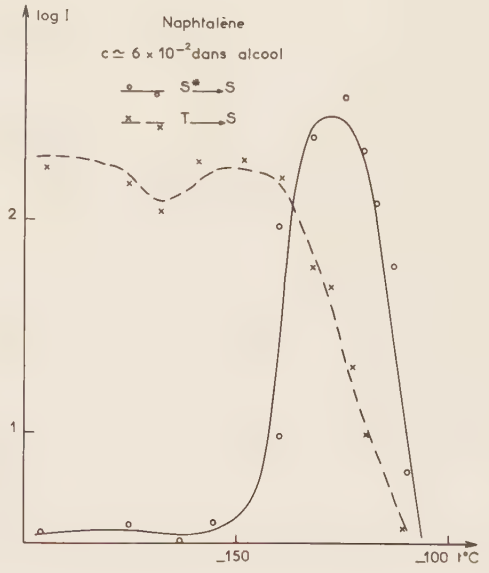


Figure III,3

A la température de l'azote liquide, la FR dont l'intensité est beaucoup plus faible que la phosphorescence T → S, reste cependant facilement mesurable. On observe une légère augmentation de son intensité entre -170°C et-160°C, c'est-à-dire, sensiblement dans l'intervalle des températures où se produit une légère diminution de la phosphorescence T → S.

Jusqu'au maximum de la FR ces spectres restent finement structurés. A la température du maximum, la FR est environ 30 fois plus intense qu'à -196°C et sensiblement 10 fois plus intense que la phosphorescence T→ S à -130°C.

Lorsque la température s'élève au dessus de -130°C, l'intensité décroît très rapidement et les deux spectres sont formés de bandes larges. Il faut noter également, qu'au maximum d'intensité de la FR, un fond continu de faible intensité s'étendant de 330 à 360 nm se superpose au spectre de fluorescence dans la région des grandes longueurs d'onde. Si l'on veut mesurer correctement l'intensité de la FR structurée du naphtalène, il faut opérer sur les bandes de plus grande fréquence. La variation d'intensité de ce fond avec la température suit celle de la FR.

Avec des échantillons suffisamment purs ou l'on n'est pas gêné par l'émission de l'anthracène impureté, on peut également observer à partir de -125°C, une nouvelle émission dont le spectre consiste en une large bande non structurée centrée sur 403 nm. Cette émission retardée doit être attribuée aux dimères : nous y reviendrons avec plus de détails au chapitre V dans le cas du pyrène.

Cas du phénanthrène (Fig. III,4)

Avec des solutions dont la concentration est de l'ordre de 10^{-3} ML^{-1}, le spectre assez peu structuré de la FR, s'étend de 370 à 420 nm; les bandes fines et intenses à -196°C de l'émission T→S débutent à 500 nm.

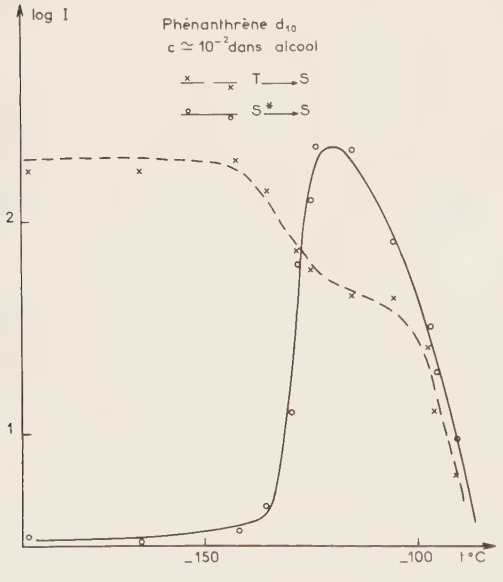


Figure III,4

Aux températures voisines de celle de l'azote liquide, l'émission de FR est très faible même avec des solutions de plus fortes concentrations : c'est ainsi que, malgré la puissance du montage, des poses de 2 h sont nécessaires.

La FR est environ 450 fois plus faible que la phosphorescence T→ S s'il s'agit du phénanthrène d_{10} et 400 fois plus faible s'il s'agit du phénanthrène h_{10}. A leurs maximums (-125°C) les FR pour ces deux carbures sont 400 fois plus intenses qu'à la température de l'azote liquide.

Comme dans le cas du naphtalène et du chrysène, à -125°C il apparaît un fond continu d'intensité comparable à celle de la FR, mais de plus grande longueur d'onde (400 à 430 nm).

Enfin, tandis qu'avec le phénanthrène h_{10}, à la fois la phosphorescence T → S et la FR disparaîssent à partir de -110°C, avec le phénanthrène d_{10} on peut encore observer ces deux émissions jusqu'à -100°C.

La purification par fusion de zônes du phénanthrène est moins efficace pour le phénanthrène que pour le naphtalène; nos solutions de phénanthrène renferment toujours suffisamment d'anthracène pour qu'au-dessus de -110°C, on observe uniquement la FR sensibilisée de l'impureté.

III-3 EFFET DU DEGAZAGE

Nous avons repris ces expériences avec les mêmes solutés mais en dégazant soigneusement les solutions alcooliques comme il est indiqué dans la technique expérimentale (chapître II,2,B).

Dans l'intervalle de températures -196°C,-125°C, nous retrouvons pour chacune des émissions T→S et FR, les mêmes intensités que dans les solutions non dégazées et en particulier le maximum de la FR à -125°C (Fig.III,5).

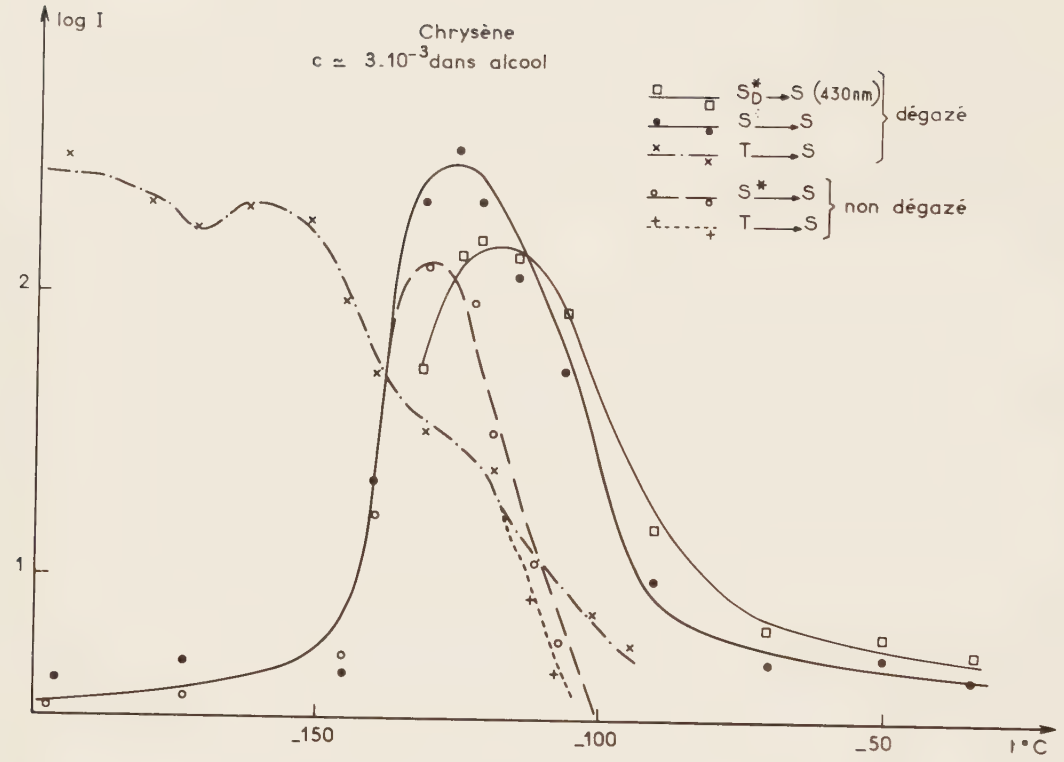
Par contre, quand la température s'élève au dessus de -125°C, la phosphorescence T → S décroît moins rapidement qu'avec les solutions non dégazées; elle reste ainsi observable jusqu'à -70°C. Grâce à un montage basé sur l'excitation par flashes et à détection photoélectrique, mis au point par Martinez [III,2] nous avons pu suivre cette émission jusqu'à 25°C où cependant son intensité est alors 1 000 fois plus faible qu'à la température de l'azote liquide.

En ce qui concerne la FR, la variation avec la température est profondément modifiée par le dégazage puisque cette émission retardée reste observable jusqu'à la température ambiante. La décroissance de son intensité au delà du maximum est relativement lente. Nos courbes de variation de l'intensité en fonction de la température sont analogues à celles que Parker et Hatchard [III,3] ont obtenues dans le cas des solutions alcooliques fluides de phénanthrène et d'anthracène. Dans la solution devenue très fluide, l'intensité est du même ordre que celle observée à la température de l'azote liquide.

Dans tous les cas, les émissions observées lorsque les solutions deviennent fluides sont très peu ou pas du tout structurées. Au fur et à mesure que la température augmente, les bandes deviennent de plus en plus larges et comme leur intensité diminue constamment, à la température ordinaire, le spectre se réduit aux deux ou trois bandes principales très élargies.

Avec les composés que nous avons étudiés, il n'y a pas une grande différence en ce qui concerne l'intensité maximum de la FR quand on dégaze les solutions, à condition toutefois d'opérer par réchauffement à partir d'une température inférieure à -150°C. Si en effet, la solution est refroidie lentement à partir de + 25°C, les intensités mesurées sont, pour une même température, plus faibles qu'au réchauffement et le maximum observé est alors fortement réduit.

A cause d'une plus lente diminution de l'intensité de la FR pour les températures supérieures à -125°C, la courbe I = f(t) présente un maximum plus aplati qu'avec les solutions non dégazées, mais l'intensité de ce maximum n'est pas sensiblement modifiée par le dégazage.


log I
Chrysène
c ≃ 3.10⁻³ dans alcool
S*D → S (430nm)
S → S
T → S
dégazé
S* → S
T → S
non dégazé
2
1
-150
-100
-50
t°C

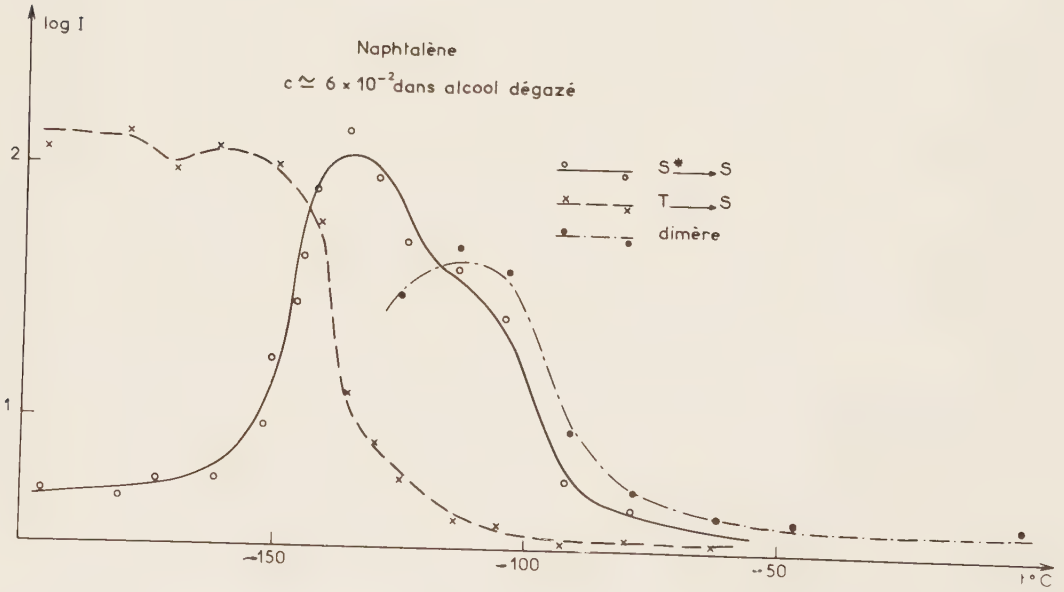

log I
Naphtalène
c ≃ 6 x 10⁻² dans alcool dégazé
S* → S
T → S
dimère
2
1
-150
-100
-50
t°C

Figure III,5

III,4 MESURES DES DUREES DE VIE DE LA FLUORESCENCE RETARDEE ET DE LA PHOSPHORESCENCE T → S

La comparaison des durées de vie de la fluorescence retardée et de la phosphorescence T → S est capitale pour justifier le mécanisme de la fluorescence retardée :

$$A^3 + A^3 \longrightarrow A^1 + A$$

avancé par de nombreux auteurs.

L'appareil utilisé est celui mis au point au Laboratoire par André Martinez [III,2] . Le principe en est le suivant. On éclaire la solution par des éclairs brefs (quelques microsecondes) et de grande puissance d'un stroboscope. A chaque éclair correspond une émission de même durée que l'éclair, c'est la fluorescence directe, et suivant la température, des émissions plus lentes, la fluorescence retardée et la phosphorescence T → S, qu'on sépare grâce à l'emploi d'un monochromateur avant de les recevoir sur un photomultiplicateur. Sur l'écran d'un oscilloscope, on voit se dessiner la courbe des variations, avec le temps, du courant du photomultiplicateur, donc du flux luminescent reçu par ce détecteur. Le balayage de l'écran doit être évidemment synchronisé à la cadence des éclairs et la base de temps convenablement choisie.

Après avoir vérifié que cette courbe est une exponentielle, on en déduit la durée de vie en prenant la différence des abscisses dont les ordonnées correspondantes sont dans le rapport $\frac{1}{e}$.

Les éclairs sont obtenus en déchargeant un condensateur dans une ampoule renfermant du xénon; comme l'enveloppe de cette lampe est en verre, on ne peut obtenir une excitation importante qu'avec des radiations de longueurs d'onde supérieures à 350 nm. Cette excitation s'est révélée sufisamment efficace dans le cas du chrysène dont l'absorption est importante dans la région 350 nm.

Comme avec les solutions alcooliques de chrysène, les deux émissions FR et T → S sont relativement intenses, nous avons, grâce à ces solutions, pu étendre les mesures de durée de vie dans un grand intervalle de température, -196°C - + 20°C.

Les résultats de ces mesures ont été reportés dans le tableau III,1 et la figure (III,6) où τ_1, désigne la durée de vie de la FR et τ_2 celle de la phosphorescence T → S.

Tableau III,1

t °C	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_2/τ_1
0°	2.10^{-3}	$2,3.10^{-3}$	1,15
_ 40°	$2,6.10^{-3}$	$4,6.10^{-3}$	1,58
_ 80°	$5,6.10^{-3}$	$7,5.10^{-3}$	1,34
_ 95°	$6,4.10^{-3}$	$10,5.10^{-3}$	1,6
_120°	$1,0.10^{-1}$	$1,5.10^{-1}$	1,5
_150°	$8,0.10^{-1}$	14.10^{-1}	1,75
_196°	1	2,1	2,1

La précision sur les mesures diminue aux faibles intensités, c'est-à-dire aux températures élevées pour la T→S et à celle de l'azote liquide pour la FR; les écarts pouvant atteindre jusqu'à 40% dans les cas les plus défavorables, les valeurs rapportées sont des valeurs moyennes de nombreuses mesures.

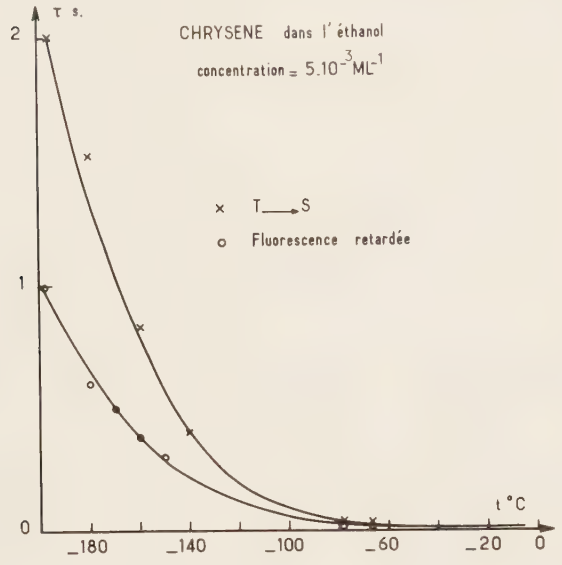


Figure III,6

Malgré leur imprécision, ces résultats confirment que la durée de vie de la fluorescence retardée est toujours inférieure à celle de la phosphorescence T→S mais du même ordre de grandeur et cela dans un intervalle de variation considérable puisque les durées de vie sont de l'ordre de la milliseconde à la température ordinaire et de la seconde à la température de l'azote liquide.

D'autre part, comme l'avait remarqué Muel, qui avait opéré à deux températures différentes avec une solution de 3-4BP, le rapport n'est égal à la valeur théorique 2 qu'à la température de l'azote liquide.

Ainsi la valeur 2 se présente comme une valeur asymptotique qui caractériserait les solutions infiniment rigides.

III-5 INFLUENCE DU SOLVANT VITREUX

Nous avons étendu cette étude à d'autres solvants vitreux. Même en nous limitant à 3 solutés différents, il est intéressant de confronter les comportements des intensités de la FR avec la température, soit pour un même soluté dans des solvants différents, soit comme nous l'avons fait pour les solutions alcooliques, le comportement des différents solutés dans chacun de ces nouveaux solvants.

Pour chaque couple solvant-soluté nous avons extrait de nos mesures d'intensité le rapport de la valeur maximum à celle observée à la température de l'azote liquide.

Quand on change de solvant, les maximums s'observent à des températures différentes mais qui ne dépendent pas du soluté. Alors que pour les solutions dans l'éthanol on avait observé le maximum d'intensité de la FR à -120°C, on l'observe à -132°C dans le mélange éther-alcool ($E_1 A_1$) et à -137°C dans le mélange éther-pentane-alcool ($E_5 P_5 A_2$) (Fig.III, 7). Ces températures sont des moyennes résultant de nombreuses mesures et à partir de différents solutés, l'écart entre les valeurs expérimentales reste toujours inférieur à 5°C.

Avec le 3-méthylpentane où même au maximum, l'intensité de la FR reste très faible, la mesure de la température correspondante, voisine de -160°C, manque de précision.

C'est parce que le mélange méthylcyclopentane-methylcyclohexane est insuffisamment rigide même lorsque la température atteint -196°C, que la phosphorescence reste très faible et que la FR ne paraît pas. Ainsi avec le pyrène à -196°C, l'intensité d'une solution dans le mélange MCP-MCH est 100 fois plus faible que celle de la solution alcoolique de même concentration.

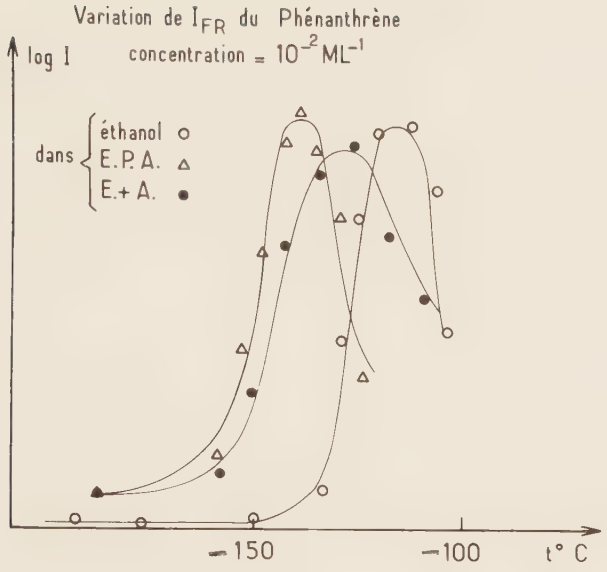


Figure III,7

Dans le tableau III,2, nous avons reporté le rapport de l'intensité maximum à l'intensité mesurée à -196°C pour les trois solvants vitreux : éthanol, les mélanges EA et EPA et pour les trois solutés : phénanthrène h_{10}, 3-4BP et chrysène. Pour chaque couple solvant-soluté, nous avons opéré sur des solutions de même concentration. Les écarts relativements importants peuvent être attribués en partie aux vitesses différentes de refroidissement sans qu'il soit possible de les diminuer à coup sûr en réduisant suffisamment ces vitesses pour les rendre comparables.

Tableau III,2

Solvant \ Soluté	Phénanthrène	3_4 benzopyrène	Chrysène
Ethanol	480 . 330 . 200	470 . 500 . 550	40 . 60 . 50
$t°_{max.} = -125°C$	400 . 500	300 . 500	70 . 30
valeurs moyennes	380	450	50
E. P. A.	180 . 150 . 200	100 . 50 . 60	20 . 5 . 10
$t°_{max.} = -137°C$	100 . 120	70 . 45	30 . 15
valeurs moyennes	150	80	16
E. A.	120 . 200 . 100	70 . 80 . 30	20 . 10 . 2
$t°_{max.} = -132°C$	90 . 50	40 . 50	5 . 4
valeurs moyennes	110	55	8

Nous remarquons que pour chaque soluté, les intensités maximales peuvent varier très sensiblement quand on change de solvant. Mais pour chaque soluté, les solvants se classent toujours dans le même ordre en ce qui concerne les intensités maximales; celles-ci diminuent régulièrement quand on passe de l'éthanol à l'EPA et à l'EA.

Si l'on se reporte aux courbes de variation avec la température de l'intensité de la FR, on observe une décroissance moins rapide au delà du maximum quand on passe de l'EPA, à l'EA et à l'éthanol. Cette propriété se retrouve sur les courbes de variation de la phosphorescence T → S. C'est pourquoi pour ces deux émissions, on peut étendre le domaine d'étude vers des températures de plus en plus élevées quand on passe de l'EA à l'EPA puis à l'éthanol.

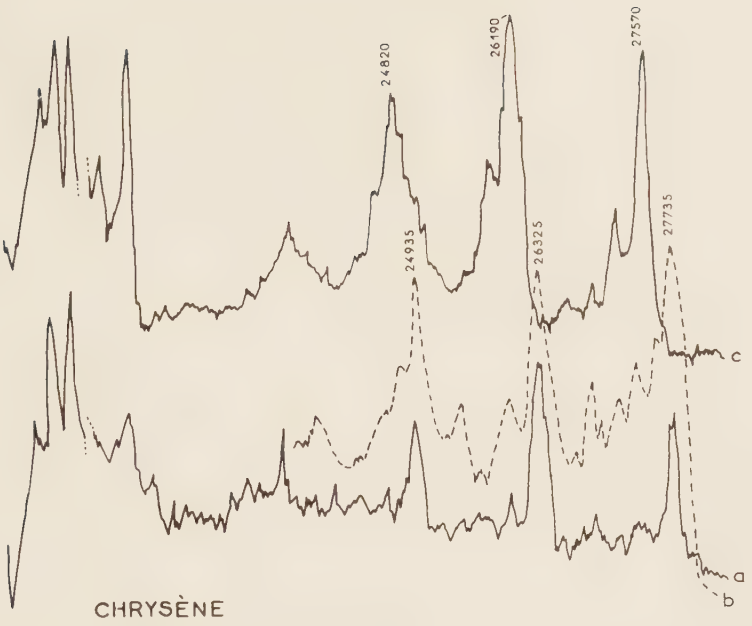
III-6 SOLVANTS CRISTALLISES

Une solution d'un carbure aromatique dans un alcane saturé, plongée dans l'azote liquide, apparaît sous la forme d'un solide blanc polycristallin. Si le solvant est convenablement choisi, par exemple l'heptane dans le cas du phénanthrène, les spectres d'émission et d'absorption du soluté sont formés de bandes fines (spectres quasi linéaires de Shpolskii [III,4]). On explique ce résultat en supposant que la molécule aromatique ne peut occuper dans le réseau cristallin du solvant qu'un nombre relativement réduit de sites. Pour chaque site, l'environnement restant le même pour toutes les molécules de soluté, l'énergie électronique de ces molécules est donc bien déterminée. Comme l'énergie vibrationnelle ne dépend pratiquement pas de l'environnement et comme les molécules ne tournent pas, la variation d'énergie correspondant à une transition vibronique est la même pour toutes les molécules, d'où la finesse des bandes. Cette dispersion du soluté dans une telle matrice cristalline exclut la formation de dimères et au contraire facilite un transfert à distance d'énergie électronique en ce qui concerne les états singulets (transfert par résonance) puisque les plans des molécules de soluté sont parallèles. Effectivement, on observe en fluorescence directe, le phénomène de fluorescence sensibilisée de l'anthracène, si dans l'heptane, on dissout du phénanthrène souillé d'anthracène.

Avec aucun des couples acènes-alcanes-n, qui permettent d'obtenir à la température de l'azote liquide des spectres électroniques (absorption et luminescences) finement structurés, nous n'avons jamais observé de FR, qu'il s'agisse du chrysène en solution dans l'heptane, du naphtalène en solution dans le pentane ou du phénanthrène en solution dans l'heptane.

Mais, si à ces solutions on ajoute du benzène sous des concentrations variant de 10^{-2} à 10^{-4} mole par litre, on retrouve à -196°C le spectre de FR du soluté avec une intensité comparable à celle obtenue à cette température dans les solutions alcooliques de même concentration. Cependant d'une part, les bandes de la FR sont beaucoup plus larges que celles de la fluorescence directe et, d'autre part, l'ensemble des bandes de vibration est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre de la fluorescence directe, donc par rapport à la FR des solutions alcooliques. Ce déplacement atteint 160 cm^{-1} dans le cas du chrysène (Fig. III, 8) 110 cm^{-1} environ dans le cas du phénanthrène (Fig. III,9) et 200 cm^{-1} dans le cas du naphtalène (Fig. III,10). Par contre, ni le spectre de la fluorescence directe, ni le spectre de phosphorescence T → S ne sont modifiés en finesse et en fréquence par la présence du benzène.

La largeur des bandes de la FR de ces solutions cristallisées, dopées au benzène, est tout à fait comparable à celle des bandes de la fluorescence directe ou retardée



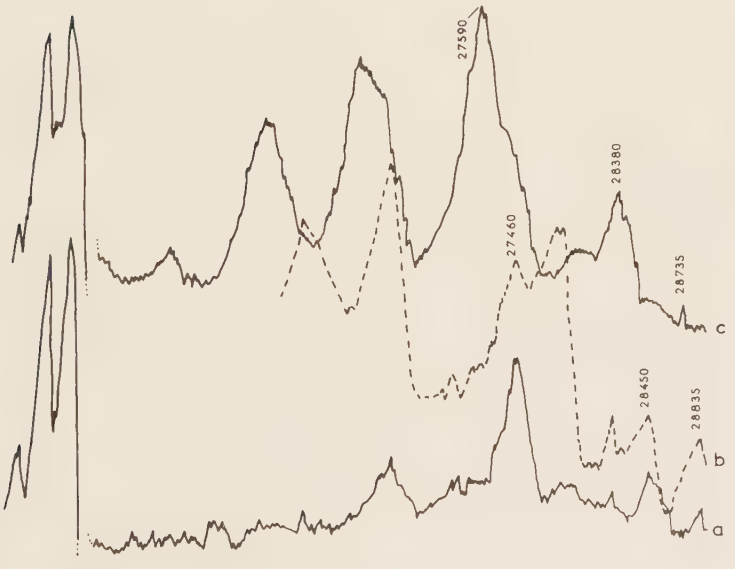
CHRYSÈNE

a . fluorescence retardée dans l'alcool

b . fluorescence directe dans l'heptane

c . fluorescence retardée dans l'heptane dopé

Figure III,8



PHÉNANTHRÈNE

a . fluorescence retardée dans l'alcool

b . fluorescence directe dans l'heptane

c . fluorescence retardée dans l'heptane dopé

Figure III,9

NAPHTALÈNE

a - fluorescence retardée dans l'alcool

b - fluorescence directe dans le pentane

c - fluorescence retardée dans le pentane dopé

Figure III, 10

obtenue avec les solutions alcooliques.

Si nous augmentons la température de la solution de naphtalène dans le pentane dopé, le rapport des intensités de la FR et de la phosphorescence T → S reste constant. C'est ainsi que, lorsque la température s'élève de -196°C jusqu'à -140°C, les intensités de la FR et de la phosphorescence T → S sont également réduites au dixième de leur valeur primitive. (Fig.III,11).

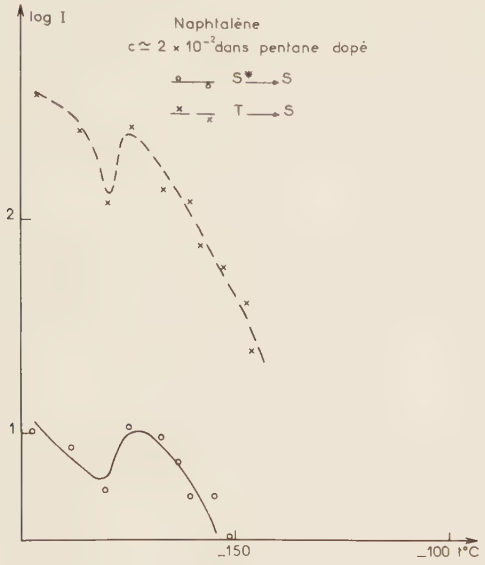


Figure III,11

Rappelons qu'avec les solutions alcooliques, l'intensité de ces deux émissions, pour le même intervalle de température, ne varie pas. Lorsque la température devient supérieure à -140°C, qui est proche de la température de fusion du pentane-n, ces émissions disparaissent.

Dans le cas des solutions de phénanthrène, on observe simultanément le spectre de la FR du phénanthrène et celui de l'anthracène "impureté". A cause de la superposition de certaines bandes des deux spectres, le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de la FR de l'anthracène est difficile à mesurer avec précision. Il est du même ordre de grandeur que dans le cas du phénanthrène.

Nous avons remarqué, que si l'on ajoute du benzène à une solution alcoolique, avec le mélange refroidi à -196°C, on n'observe aucun effet sur le spectre de la fluorescence retardée tant en ce qui concerne son intensité que sa fréquence.

En plaçant sur le faisceau incident une cuve d'une solution de benzène dans le cyclohexane ou une lame de pyrex, on ne modifie sensiblement pas l'intensité de la fluorescence retardée. Comme, dans ces conditions, les molécules de benzène ne sont pas portées dans l'état excité S^* (et par conséquent ne peuvent atteindre l'état triplet T) on devra expliquer leur action en excluant tout phénomène de FR sensibilisée par le benzène (*).

(*) Remarque : si on dope au benzène des solutions de phénanthrène ou de chrysène dans l'heptane n, et si on excite le benzène par des radiations UV (250nm), la FR sensibilisée de ces deux composés pourrait être obtenue en principe de deux façons différentes puisque les niveaux ^1D et ^3D du benzène, (donneur D), ont une énergie plus élevée que les niveaux ^1A du phénanthrène et du chrysène (accepteur A).

1°/- par transfert $^3D \rightarrow {}^1A$, mais on sait que ces transferts ne sont pas radiatifs et donc que la désactivation $^1A \rightarrow A$, ne saurait conduire à une émission de fluorescence de l'accepteur.

2°/- par annihilation des triplets du donneur : $^3D + {}^3D \rightarrow {}^1D + D$
et transfert par résonance suivi de la transition radiative : $^1D + A \rightarrow {}^1A + D$
$^1A \rightarrow A + h\nu_A$

Mais, comme dans le cas des solutions vitreuses de benzène, comme on n'a jamais obtenu de FR, on est obligé d'admettre que l'annihilation de deux triplets ne conduit donc pas à un état singulet excité.

La plus grande largeur des bandes de la FR (par comparaison avec celles de la phosphorescence T→S qui paraissent sur le même cliché) et leur déplacement vers le rouge, par comparaison avec la fluorescence directe, prouvent que l'environnement des molécules responsables de la FR a été profondément modifié par l'addition de benzène.

Le benzène étant un meilleur solvant des carbures aromatiques que les alcanes-n, les molécules de benzène ont une concentration plus élevée autour des molécules de soluté (chrysène par exemple) que dans l'ensemble de la solution; au moment de la cristallisation, une partie seulement des molécules de chrysène est répartie dans les sites du réseau cristallin du solvant; pour le restant de ces molécules, l'environnement est constitué par un mélange désordonné de molécules de benzène et d'alcane. Cet environnement est variable d'une molécule à l'autre, comme dans un solvant vitreux.

Mais dans ces ilôts "vitreux" la concentration des molécules de chrysène et donc des "paires" de molécules est plus importante que pour l'ensemble de la solution. On s'explique ainsi le rendement relativement élevé de la FR aux basses températures, l'aspect et le déplacement des bandes et l'absence d'effet Muel, lorsqu'on élève la température jusqu'à la fusion du solvant.

En utilisant le cyclohexane comme solvant, on peut confirmer le comportement du benzène dans les solutions d'alcanes-n. On sait en effet, que le cyclohexane cristallisé constitue une matrice remarquablement efficace pour le benzène [III,5] et [III,6]. Avec une solution cyclohexanique de naphtalène ou de chrysène, cristallisée à -196°C, on observe des bandes de luminescence ($S^* \rightarrow S$ et $T \rightarrow S$) relativement fines, mais aucune FR, comme d'ailleurs dans la solution de pentane ou d'heptane purs. Si on ajoute du benzène à la concentration 10^{-3} ML^{-1}, on retrouve le spectre finement structuré de la phosphorescence T→S du benzène à côté du spectre du naphtalène ou du chrysène mais aucune FR n'apparaît. Ici, lors de la cristallisation du cyclohexane, qui intervient à + 5°C, la solution étant très fluide, toutes les molécules de benzène ont été dispersées dans tout le cristal. On ne les retrouve pas en amas désordonnés, de forte concentration en naphtalène ou en chrysène, comme dans les solutions d'alcanes-n qui cristallisent à basse température, alors qu'elles sont très visqueuses.(*).

Il existe cependant une différence entre le comportement d'un solvant vitreux rigidifié et d'un alcane cristallisé dopé au benzène du point de vue des fluorescences sensibilisées, directes ou retardées. Traitons le cas des solutions étendues (10^{-3} ML^{-1}) de phénanthrène souillé d'anthracène.

En solution alcoolique à -196°C, on observe seulement la luminescence du phénanthrène, c'est-à-dire, son émission T→S et les fluorescences directe et retardée. Avec les solutions cristallisées d'heptane-n de même concentration et avec une excitation du même ordre, on observe également la phosphorescence T→S, les fluorescences directes, finement structurées du phénanthrène et de l'anthracène, mais aucune FR. On en conclut que, les molécules de phénanthrène et d'anthracène sont régulièrement placées aux sites du réseau

---

(*) - Remarque : Si, dans la solution cyclohexanique, on augmente la concentration en benzène on peut alors observer la FR du soluté aromatique. Ainsi avec le pyrène nous avons obtenu une émission de FR avec des bandes plus larges que la fluorescence directe et décalées vers le rouge de 200 cm^{-1}; ici les sites de cyclohexane cristallisé ne renferment qu'une fraction des molécules de benzène - les autres molécules, éjectées à la cristallisation, forment des amas riches en molécules de pyrène, très rapprochées et réparties au hasard comme dans un solvant vitreux.

cristallin de l'heptane.

Lorsqu'on ajoute du benzène, on observe en plus les FR du phénanthrène et de l'anthracène; toutes les deux sont formées de bandes larges et décalées vers le rouge par rapport aux fluorescences directes.

La fluorescence sensibilisée de courte durée de vie de l'anthracène, est formée de bandes fines, que l'on observe seulement avec les solutions cristallisées dopées ou non . Les transferts par résonance de l'énergie électronique sont alors favorisés par l'orientation parallèle des plans des molécules aromatiques, donneur (ici le phénanthrène) et accepteur (l'anthracène). Ce parallélisme disparaît dans le solvant vitreux.

Les FR qui apparaissent, si l'on ajoute du benzène à l'heptane, et qui sont formées de bandes larges, prennent naissance dans les ilôts désordonnés, riches en carbures aromatiques (phénanthrène et anthracène) où les molécules d'anthracène se trouvent au voisinage immédiat des molécules de phénanthrène: soit par transfert $S^* \rightarrow S$, soit par annihilation mixte on peut obtenir la FR sensibilisée de l'anthracène. Ce rapprochement préférentiel des molécules aromatiques identiques ou différentes, n'existe pas dans les solvants alcooliques.

Xylènes et toluène

Dans ces solvants même purifiés, la quantité de benzène est toujours assez importante. On peut donc les comparer aux carbures linéaires dopés. Effectivement les intensités relatives de la FR et de la T→S du naphtalène et leur variation avec la température sont les mêmes qu'on utilise comme solvants les carbures benzéniques où le pentane dopé. Cependant, ni avec le xylène, ni avec le toluène, on n'obtient pour l'émission T→S du naphtalène, les bandes fines spécifiques de la solution de pentane dopée ou non, mais seulement des bandes larges. Nous reviendrons sur ces solvants lors de l'interprétation de la "flambée" de la FR du 3-4BP observée par Muel à -140°C.(Fig.III,12).

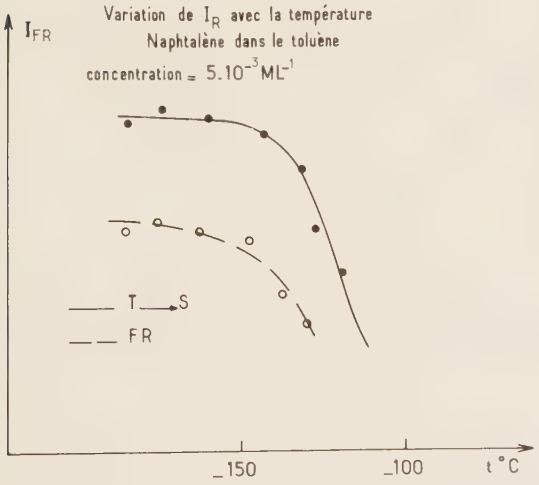


Figure III,12

Solutions d'alcanes liquides

Nous avons également recherché la FR dans les solutions d'alcanes soigneusement dégazées et fluides. Si on refroidit ces solutions, quelque soit le carbure utilisé comme solvant, la phosphorescence T→S n'apparaît sur nos clichés qu'au moment de la cristallisation, soit -130°C pour le pentane, et -90°C pour l'heptane, les bandes sont plus ou moins fines selon le couple soluté - solvant utilisé. Mais dans aucun cas, à aucune température, que la solution soit fluide ou rigidifiée, on n'observe la FR du soluté.

Cependant, si le soluté (naphtalène, phénanthrène, chrysène,...) est souillé d'anthracène, la FR de l'anthracène impureté peut être observée dans les solutions fluides. Nous avons reporté au chapitre IV une étude exhaustive et l'interprétation de la FR sensibilisée.

III-7 VARIATIONS AVEC LE FLUX EXCITATEUR

Il suffit de faire varier relativement peu l'intensité de l'excitation pour s'apercevoir que les lois de variation de la phosphorescence T → S et de la FR avec le flux absorbé sont différentes. Nous avons repris sur de nombreux dérivés l'étude quantitative de ces variations que Muel avait effectuée sur les solutions alcooliques de 3-4BP à la température de l'azote liquide et à la température du maximum d'intensité.

Nous rapportons ici seulement les résultats de nos mesures sur des solutions alcooliques de chrysène, de 3-4BP et de pyrène dans l'intervalle de température (-196°C, + 20°C). Les conclusions sont les mêmes pour les solutions dégazées ou non dégazées.

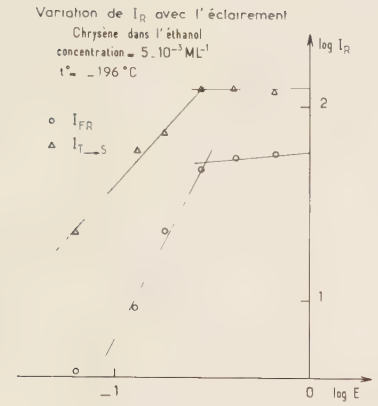
Nous avons réduit le flux excitateur dans des proportions connues, en plaçant devant la lampe à vapeur de Hg des gélatines neutres Wratten dont les densités variaient de 0,1 à 2. Quand on opère au maximum d'intensité, on peut utiliser ces mêmes gélatines pour réduire dans des rapports connus le flux luminescent afin d'obtenir sur nos clichés des noircissements comparables pour les différentes excitations.

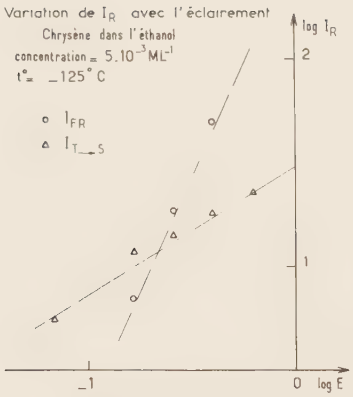
Nous avons étalonné ces gélatines en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer enregistreur (n°350). Pour les régions spectrales de la luminescence situées dans le visible, on a retrouvé très sensiblement les densités indiquées par le fabricant. Dans la région ultra-violette, la transmission diminue rapidement avec la longueur d'onde,elle est pratiquement nulle pour des longueurs d'onde inférieures à 320 nm. Lorsqu'on utilise des radiations excitatrices de longueur d'onde voisine de 365 nm, la densité vraie est le double de celle indiquée par le constructeur et valable seulement pour le visible.

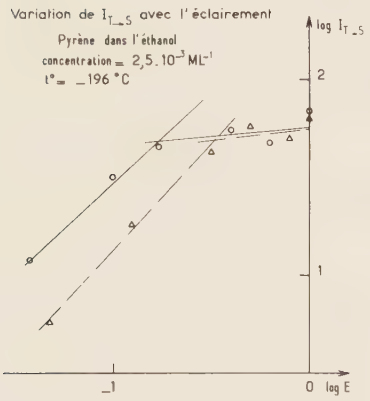
L'étude sensitométrique des plaques photographiques permet de passer immédiatement de la densité optique du spectre (mesurée directement au micophotomètre enregistreur), au logarithme de l'éclairement reçu. Pour une température déterminée, on photographie les spectres d'émission au cours de poses de même durée après interposition de différentes gélatines de densité $\Delta_1, \Delta_2, \ldots \Delta_n$, auxquelles correspondent des excitations $E_1, E_2, \ldots E_n$, telles que $\Delta + \log E_i = cte$.

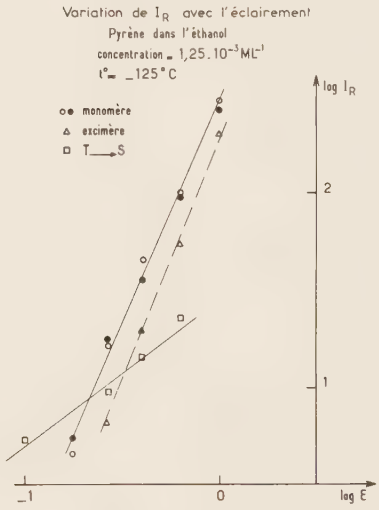
Soient $I_1, I_2 \ldots I_n$ les intensités correspondantes de la FR. La courbe représentative de log I en fonction de Δ ou encore $\log I_i = \text{colog}(E_i)$ est une droite. Son coefficient angulaire n'est autre que l'exposant n de la loi $I = kE^n$ (Fig.III,13).

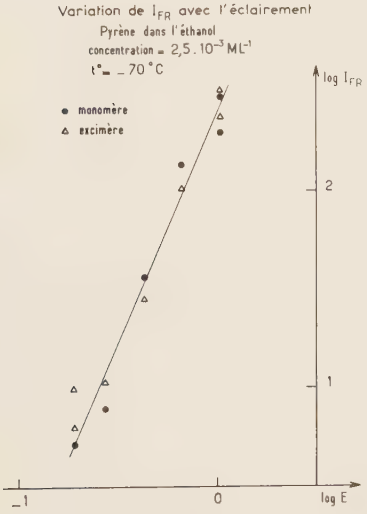
L'ensemble des valeurs de n obtenues pour nos solutions alcooliques de pyrène, de 3-4BP et de chrysène à différentes températures, est reporté dans le tableau III,3 ci-après. De l'ensemble des mesures, il ne se dégage pas de variation systématique de n en fonction de la température : la valeur moyenne reste voisine de 1 pour la phosphorescence T → S et voisine de 2 pour la fluorescence retardée. Pour le pyrène, où la mesure a porté à la fois sur la FR du monomère et sur celle du dimère à la même approximation nous adopterons la valeur 2 dans les deux cas.











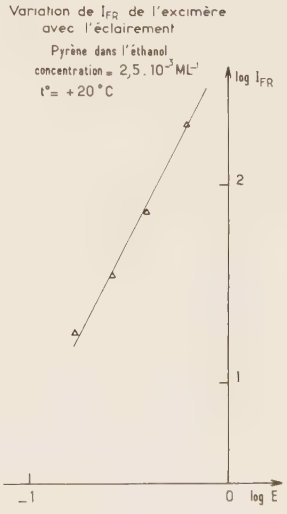


Figure III, 13

Tableau III,3

CARBURES	Température	Valeurs de n		
		T⟶S	FR (monomère)	FR (excimère)
CHRYSENE	−196°C	1,4 . 1	2,2 . 2,1	
	−120°C	0,6 . 0,9	2,2 . 1,8 . 1,6	
$2 . 10^{-3}$ ML^{-1}	− 73°C		3	
	− 55°C		2,2	
dans éthanol	+ 30°C		1,8 . 1,9	
PYRENE	−196°C	1,1 . 1,1	2,2 . 2,3	
	−132°C	0,9 . 1,3 . 1,1 . 1,1	2,4 . 1,7 . 2,4 . 1,7	
$1,25 . 10^{-3}$ ML^{-1}	− 80°C		1,6	1,6
	− 75°C		1,9	1,9
dans éthanol	− 70°C		1,8	1,8
	+ 30°C			1,6 . 1,8
PYRENE	−196°C	1,1 . 0,9	2,3 . 2,2	
	−120°C	1,2	1,8	
$2,5 . 10^{-3}$ ML^{-1}	− 70°C		2,3	2,3
dans éthanol	+ 30°C			1,2 . 1,6
3.4 BENZOPYRENE	−196°C	0,9	1,9	
$2 . 10^{-3}$ ML^{-1}	−120°C		2,8 . 2,6	
dans éther + éthanol	− 70°C		2,2	
3.4 BENZOPYRENE	−120°C		2,2 . 2,3	
$5 . 10^{-3}$ ML^{-1}	− 70°C		1,6	
	− 50°C		1,7	
dans éthanol	+ 20°C		2,2 . 1,8	

La valeur n = 1 pour la phosphorescence T⟶S est en fait une excellente vérification de l'hypothèse que tout le flux qui tombe sur la solution est absorbé et que la probabilité d'excitation d'une molécule quelconque (et donc de l'ensemble des molécules) est réduite dans le rapport des flux incidents. Si le flux, trop intense, n'est pas entièrement absorbé, on peut le réduire sans qu'il en résulte une diminution de la luminescence T⟶S, puisqu'à partir du moment où le flux incident est suffisamment élevé pour maintenir la quasi totalité des molécules dans l'état triplet, un accroissement de ce flux ne se traduit pas par une augmentation de la phosphorescence.

Effectivement à −196°C, où la durée de vie de l'état triplet est la plus élevée, cette saturation était atteinte avec le flux total pour le chrysène et il a fallu réduire d'abord ce flux au quart de sa valeur pour observer ensuite une diminution de la phosphorescence par interposition de nouvelles gélatines.

On peut donc poser que pour une solution bien déterminée, le solvant, le soluté, la concentration et la température étant fixés si l'on fait varier seulement l'intensité de l'excitation on vérifie :

$$I_{FR} = k E^2$$

et $$I_{T \rightarrow S} = k'E$$

Mais pour une même solution, les valeurs de k et k' varient avec la température, les variations devenant considérables et de sens inverse au voisinage de -120°C. Suivant la température, la droite et la parabole peuvent avoir des positions relatives très différentes. A basse température (-196°C) k' est très élevé alors que k est faible. Au maximum d'intensité, au contraire, k est très élevé tandis que k' peut avoir considérablement diminué. (Fig.III,14).

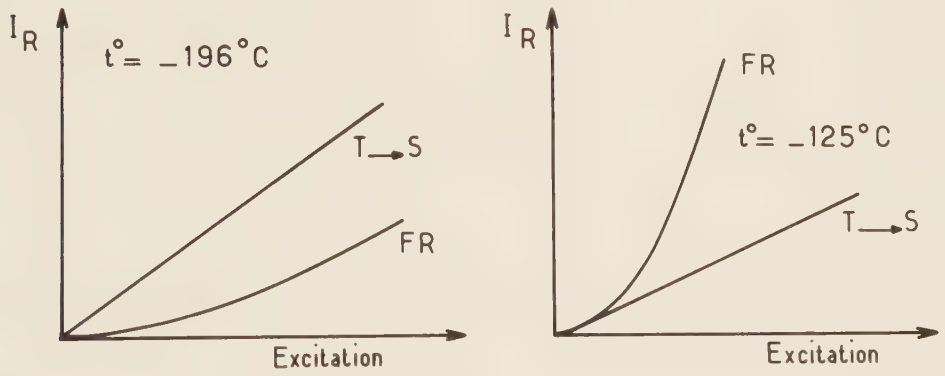


Figure III,14

On voit qu'à la température où nous observons le maximum d'intensité le taux de croissance de la FR avec l'excitation, $\frac{d(I_{FR})}{dE}$ qui varie comme le produit de k' par l'excitation, augmente considérablement si on opère sous des excitations de plus en plus élevées.

Ainsi, soit une solution portée à -125°C, pour laquelle avec notre excitation nous observons le maximum de la FR et une émission T→S facile à mettre en évidence (quoique plus faible qu'à -196°C). Si nous plaçons sur le faisceau excitateur une gélatine de densité 2, la phosphorescence est réduite au 1/100 et reste encore décelable sur la photographie, tandis que la FR a complètement disparu.

A la température de l'azote liquide au contraire, à cause de la faible valeur de k , la même variation de l'excitation ne se traduira que par une faible variation de la FR.

On s'explique alors, que le rapport entre l'intensité maximum que l'on observe à -120°C et celle observée à -196°C, dépende à son tour de l'excitation.

Avec le montage de Martinez où l'excitation est obtenue à partir des éclairs brefs (quelques microsecondes) d'un stroboscope, on peut, malgré la faible énergie de ces éclairs dans la région spectrale 365 nm, grâce à la sensibilité du photomultiplicateur, suivre

à l'oscilloscope la décroissance des émissions retardées d'aussi faible intensité que la FR des solutions vitreuses à -196°C.

Or, avec ce montage, l'effet Muel à -120°C se traduit par une très faible augmentation, 2 à 3 fois, du courant photoélectrique. C'est qu'en effet, à cause de la très faible valeur de l'excitation, à -125°C comme à -196°C, on reste au voisinage du sommet de la parabole.

III-8 VARIATION AVEC LA CONCENTRATION

A/ - Théorie

1 - Solutions vitreuses

La cuve renfermant la solution vitreuse est éclairée verticalement de haut en bas et on observe les luminescences sensiblement suivant la verticale de bas en haut. Soit c la concentration de la solution.

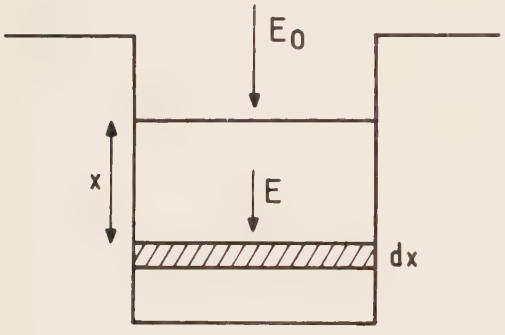


Figure III,15

Négligeons la convergence des rayons incidents. Soit ε le coefficient d'absorption moléculaire moyen pour la bande excitatrice. L'intensité de l'excitation de la couche d'épaisseur dx située à la profondeur x est donnée par :

$$E = E_o \exp(-\varepsilon c x)$$

La durée de vie des rayonnements étudiés (T→S et FR) (quelques secondes) étant longue devant la période de l'excitation et de l'observation (10^{-2} s.) un régime stationnaire s'établit rapidement, le nombre de molécules excitées par chaque éclair étant égal au nombre de molécules qui se désactivent au cours d'une période du phosphoroscope. On vérifie qu'effectivement, les énergies reçues par la plaque photographique varient comme les temps de pose.

Le nombre de molécules de soluté, situées dans la couche x, x+dx, portées par chaque éclair dans l'état triplet, est proportionnel au flux absorbé, donc au produit de l'éclairement par le nombre c dx des molécules dans l'état fondamental et par le coefficient d'absorption soit enfin proportionnel à $\exp(-\varepsilon c x)\,\varepsilon c\,dx$. (Fig.III,15).

2 - Phosphorescence (T→S)

Supposer que l'intensité de la phosphorescence T→S est proportionnelle au nombre de molécules portées dans l'état triplet, revient à négliger les désactivations qui font intervenir deux triplets, donc celle qui est à l'origine de la FR. Cette hypothèse est tout à fait valable dans le cas des solutions rigidifiées où l'intensité de la FR reste faible devant celle de la phosphorescence T→S.

Pour l'ensemble des couches élémentaires de la solution de profondeur h l'intensité de la phosphorescence T→S est proportionnelle à :

$$\int_o^h \exp(-\varepsilon cx)\,\varepsilon c\,dx = \Big[\exp(-\varepsilon cx)\Big]_h^o = 1-\exp(-\varepsilon ch)$$

On peut envisager les deux cas extrêmes :

a) $\varepsilon ch \gg 1$

Comme $\varepsilon \sim 10^4$ et comme l'épaisseur h ne doit pas dépasser 1 mm si l'on veut mesurer avec précision la température supposée uniforme de toute la solution, on voit que cette condition se trouve remplie dès que c atteint 10^{-3}. Or, pour obtenir à 77°K une FR suffisamment intense nous devons opérer avec des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-2}.

Nous en concluons qu'avec ces solutions concentrées on doit observer une phosphorescence T→S dont l'intensité est indépendante de la concentration. Ce résultat signifie simplement qu'en l'absence de désactivation sans émission liée à la concentration, on retrouve dans la phosphorescence une fraction constante, indépendante de c, du flux incident. (Nous trouvons cette fraction égale à 1 parce que nous avons négligé tout autre cause de désactivation que la conversion intersystème $S^* \rightarrow T$ suivie de l'émission T→ S).

b) $\varepsilon ch \ll 1$

C'est le cas des solutions faiblement concentrées :

$$1-\exp(-\varepsilon ch) \rightarrow \varepsilon ch$$

L'intensité de la phosphorescence augmente linéairement avec la concentration.

Au cours d'études sur la phosphorescence des composés peu solubles (naphtacène) nous avons effectivement constaté que l'intensité augmentait sensiblement comme la concentration et qu'on avait donc intérêt à opérer sur les solutions les plus concentrées possibles. Mais ces solutions trop étendues ne sont pas utilisables pour l'étude de la FR.

3 - Fluorescence retardée

Nous faisons l'hypothèse que dans les solutions rigidifiées, l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet, qui est à l'origine de la fluorescence retardée, ne se produit que si les nuages électroniques de deux molécules voisines, dans l'état triplet se recoupent partiellement (ce qui est une condition nécessaire du transfert par mécanisme d'échange) c'est-à-dire pratiquement si les deux molécules sont au contact : ce que nous appellerons une paire.

Supposons l'unité de volume de la solution partagée entre N_o cellules cubiques d'arête a; le volume a^3 de chacune d'elles étant sensiblement égal au double du volume d'une molécule de soluté (N_o est du même ordre de grandeur que le nombre de molécules par centimètre cube) a et N_o étant liés par $a^3 N_o = 1$.

La probabilité, pour une molécule déterminée A du soluté, de se trouver dans une cellule déterminée est égale à $1/N_o$; pour l'une quelconque des N molécules de soluté contenues dans $1cm^3$ de solution, cette probabilité est égale à N/N_o. En raisonnant sur une deuxième molécule B bien déterminée, puis sur une molécule quelconque, on voit que la probabilité de trouver dans une cellule déterminée, deux molécules quelconques est $(N/N_o)^2$.

Comme toutes les cellules sont équivalentes, la probabilité de trouver une paire de deux molécules quelconques dans toute la solution est donc égale à :
$(N/N_o)^2 \times N_o = N^2/N_o$.

On voit que le rapport du nombre de paires au nombre de molécules isolées qui est égal à $\frac{N}{N_o}$ est très faible pour les solutions étendues rigidifiées (puisqu'il est de l'ordre de grandeur de la fraction molaire du soluté).

Etudions la répartition des photons excitateurs entre les différentes cellules. Nous avons signalé que la durée de vie des triplets étant beaucoup plus longue que les durées dt des éclairs de l'excitation, on obtenait rapidement un régime stationnaire pour l'émission de la FR. Pour la même raison, on peut poser également que la désactivation pendant l'excitation ne modifie pas sensiblement la population en triplets entre la fin de l'excitation et le début de l'observation et donc raisonner comme si l'on étudiait la FR sous l'effet d'une excitation constante, c'est-à-dire, comme si le phosphoroscope n'existait pas.

Etudions la répartition des photons donc des molécules excitées entre les différentes cellules. Envisageons une couche formée d'une assise de cellules cubiques et située à la profondeur x. Par cm^2 nous aurons a^{-2} cellules. Soit $\mathcal{N}_o$ le nombre de photons qui tombent par seconde sur 1 cm^2 de la surface de la solution. La couche située à la profondeur x n'en reçoit que $\mathcal{N}_o e^{-\varepsilon c x}$. La probabilité de trouver 1 photon dans 1 case déterminée dans l'intervalle de temps τ égal à la durée de vie du triplet, est donnée par $\mathcal{N} a^2 \tau$ et celle de trouver 2 photons dans cette même case dans le même intervalle de temps est égale à :

$$\mathcal{N}^2 a^4 \tau^2 = \mathcal{N}_o^2 e^{-2\varepsilon c x} a^4 \tau^2$$

Comme il est nécessaire que les deux photons incidents soient reçus simultanément, à τ près, sur une même paire, et que la probabilité de trouver 1 paire dans 1 case déterminée est égale à $(\frac{N^2}{N_o})$ ou $N^2 a^6$, la probabilité de recevoir simultanément (à τ près) deux photons sur cette paire est égale au produit $(N^2 a^6) \times (\mathcal{N}_o^2 e^{-2\varepsilon c x} a^4 \tau^2)$ donc enfin à $\mathcal{N}_o^2 a^{10} N^2 e^{-2\varepsilon c x} \tau^2$ avec $c(ML^{-1}) = \frac{N \times 10^3}{6 \times 10^{23}} = \frac{N}{6.10^{20}}$

Pour l'ensemble des cellules de l'assise, cette probabilité est multipliée par le nombre de cellules de l'assise, c'est-à-dire, par a^{-2}. Pour une couche d'épaisseur dx, donc renfermant $\frac{dx}{a}$ assises l'intensité de la FR est proportionnelle à :

$$\mathcal{N}_o^2 a^7 c^2 . \overline{6.10^{20}}^2 \tau^2 e^{-2\varepsilon c x} dx$$

donc à $\mathcal{N}_o^2 c^2 e^{-2\varepsilon c x} \tau^2 dx$

puisque $(6 \times 10^{20})^2 a^7$ est une constante.

et pour une cuve de profondeur h :

$$\mathcal{N}_o^2 c \tau^2 \int_o^h e^{-2\varepsilon c x} dx = \mathcal{N}_o^2 c \tau^2 \frac{1 - e^{-2\varepsilon c h}}{2\varepsilon}$$

Si la solution est concentrée $\varepsilon c h \gg 1$ et $e^{-2\varepsilon c h}$ est négligeable devant l'unité, la probabilité d'émission de la FR varie comme :

$$\mathcal{N}_o^2 \frac{c \tau^2}{2\varepsilon}$$

Ainsi dans une solution vitreuse rigidifiée, l'intensité de la FR doit augmenter comme le carré de l'excitation, comme le carré de la durée de vie du triplet et, pour les solutions concentrées, comme la concentration.

4 - Solutions fluides

Ici, ce sont les rencontres sous l'effet de l'agitation thermique de deux molécules dans l'état triplet qui sont à l'origine de la FR. Le nombre de ces chocs par unité de temps, dépend en particulier de la concentration C^* en triplets et de la distance ℓ parcourue par une molécule dans l'état excité pendant la durée de vie τ du triplet.

Si ce trajet ℓ est beaucoup plus long que la distance moyenne de deux triplets, pour une molécule déterminée, ce nombre de chocs varie comme la concentration en triplets et pour l'ensemble des molécules contenues dans un centimètre cube de solution, comme le carré de la concentration en triplets.

Si par contre, ce trajet ℓ est plus court que la distance moyenne ℓ_m de deux triplets, pour le calcul du nombre de chocs, tous les triplets ne sont plus équivalents. Pour le calcul du nombre de rencontres triplet-triplet d'une molécule excitée déterminée, seuls doivent être considérés les triplets situés à une distance inférieure à ℓ et dont le nombre est lié à la concentration par une fonction de Gauss par exemple (Fig. III,16).

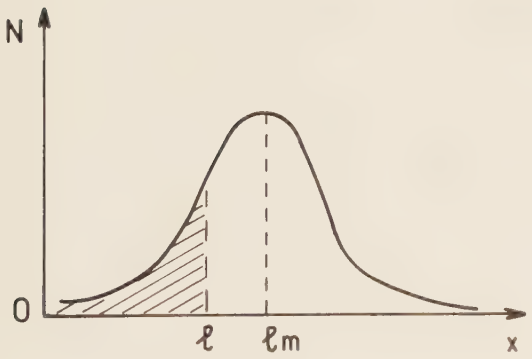


Figure III,16

Ce nombre est proportionnel à la surface hachurée, le nombre total de triplets étant égal à la surface totale limitée par la courbe de Gauss et l'axe des abscisses .
Même pour les solutions fluides, cette hypothèse $\ell < \ell_m$ n'est pas à exclure : quand sous l'effet d'une augmentation de température on diminue la viscocité de la solution, on diminue considérablement à la fois, la concentration en triplets et leur durée de vie.

Ainsi, dans un calcul où l'on ferait intervenir une répartition homogène des molécules de soluté dans des tranches normales au faisceau incident, on serait amené à introduire, d'une part, la concentration C des molécules dans l'état fondamental pour calculer l'éclairement à la profondeur ℓ (et donc le nombre de photons absorbés par cette couche) et d'autre part la concentration C_T^* en triplets "efficaces" pour calculer le nombre de chocs entre triplets.

Une nouvelle difficulté se présente pour le calcul de C_T^* dans le cas des solutions fluides même si $\ell \gg \ell_m$. C'est qu'en effet, à la désactivation par émission T→S, s'ajoutent les désactivations sans émission qui deviennent prépondérantes : les unes sous l'effet des chocs du solvant, sont proportionnelles à C_T^* ; les autres, qui peuvent conduire à l'annihilation des triplets et donc à la fluorescence retardée, variant comme C_T^{*2}.

Il faudrait donc au préalable, par une étude des différents types de désactivation, établir une relation entre C_T^* et C afin d'en déduire une relation entre l'intensité de la FR et la concentration C. Une telle relation ne serait d'ailleurs valable, comme entre C_T^* et C, que pour une température et une intensité d'excitation déterminées.

B / - Résultats expérimentaux

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons fait une étude systématique de l'influence de la concentration sur l'intensité de la phosphorescence T→S et de la FR depuis -196°C jusqu'à -70°C avec des solutions de 3-4 BP de pyrène et de chrysène en solutions alcooli-

ques soit dégazées, soit non dégazées.

Comme l'avait également signalé Muel, l'étude est rendue très difficile à cause de la mauvaise reproductibilité des expériences surtout avec les solutions non dégazées. Mais à condition de toujours refroidir les solutions de la même façon et de répéter plusieurs fois les mêmes expériences, on arrive à des résultats sinon identiques du moins cohérents. En particulier, quelle que soit la température, l'intensité de la fluorescence retardée augmente toujours avec la concentration.

Pour limiter les erreurs, nous partons d'une solution mère que nous diluons. On diminue ainsi les erreurs relatives parfois importantes sur les concentrations à cause des faibles masses de soluté utilisées dans chaque solution.

Portons en abscisses les logarithmes des concentrations et en ordonnées la densité de l'éclairement reçu sur la plaque photographique; si comme il résulte des calculs précédents, les intensités I de la FR et de la phosphorescence T→S sont proportionnelles à différentes puissances de la concentration C, nous obtiendrons ces puissances en mesurant les pentes γ des droites expérimentales $\log I = f(c)$.

Comme dans notre discussion théorique, nous diviserons notre étude en deux domaines : solutions rigidifiées et solutions fluides.

Solutions rigidifiées

On n'observe pratiquement aucune variation de la phosphorescence T→S, pour différentes concentrations supérieures à $10^{-3} ML^{-1}$. Avec des concentrations inférieures, la phosphorescence T→S décroît, mais pas proportionnellement à la diminution de concentration tant que cette dernière est supérieure à $10^{-5} ML^{-1}$. Dans le cas du pyrène ou cette phosphorescence est intense, nous avons trouvé avec les concentrations 2.10^{-2}, 10^{-2} 5.10^{-3} et $2,5.10^{-3} ML^{-1}$ des intensités variant de 10% de part et d'autre d'une valeur moyenne et pour la fluorescence retardée, de très faible intensité, plusieurs séries de mesures ont donné des valeurs de pente γ égales à 0,7 - 0,8 et 1.

Avec une solution de 3-4 BP dans l'E + A, nous avons trouvé pour γ les valeurs 0,8 - 0,6 et 0,9 (Fig. III,17).

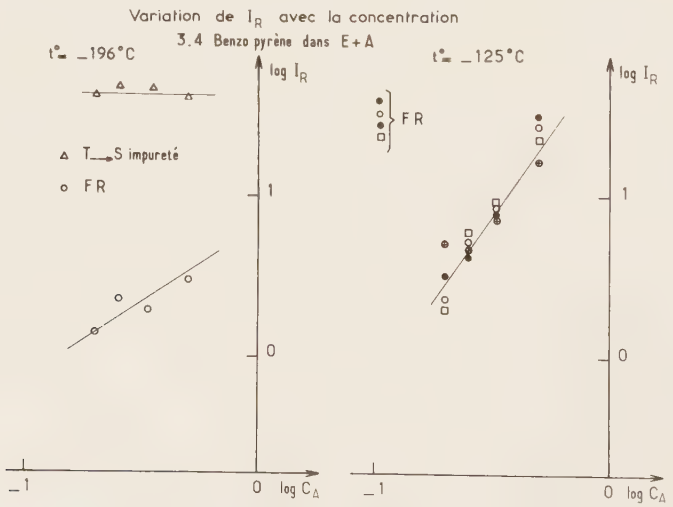


Figure III,17

Etant données les difficultés de mesures précises, la proportionnalité de l'intensité de la FR à la concentration peut être considérée comme vérifiée.
Muel avait également trouvé cette valeur avec des solutions alcooliques de 3-4BP à la température de l'azote liquide.

Solutions fluides

Quand la solution est très fluide, c'est-à-dire à des températures supérieures à -80°C, nous avons trouvé successivement $\gamma = 1,8 - 1,7$ et 2,2 avec le chrysène et $\gamma = 2,1 - 2,4$ et 1,9 avec le pyrène (Fig.III,18). Mais dans ces conditions, la phosphorescence T→S est beaucoup trop faible et les causes de désactivation sont trop variées pour attribuer une variation à l'unique effet de la concentration. Ceci est aussi vrai pour la fluorescence retardée, mais son intensité étant encore assez importante, les valeurs trouvées sont en faveur d'une variation quadratique en fonction de la concentration.

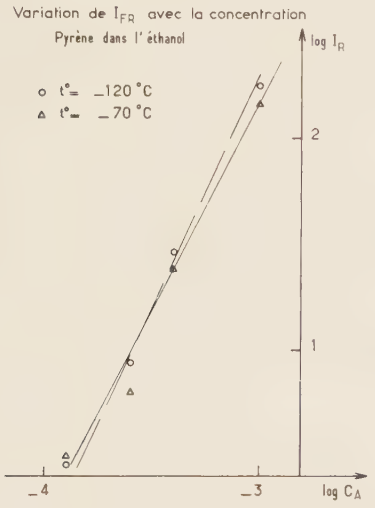


Figure III,18

Au voisinage de la température de fusion, les intensités très importantes permettent des temps de poses photographiques très courts et les mesures effectuées sont très reproductibles.

Dans ces conditions, nous avons trouvé des pentes γ égales à 2 et 1,9 plusieurs fois, tant pour le 3-4BP, que pour le pyrène et le chrysène.

Les concentrations utilisées étaient égales à : 2.10^{-2}, 10^{-2}, 5.10^{-3} et $2.5.10^{-3}$ ML^{-1} pour le pyrène ; à 10^{-3}, 5.10^{-4}, 10^{-4} et 5.10^{-5} pour le 3-4BP et à 10^{-3}, 3.10^{-4}, 9.10^{-5} et 3.10^{-5} ML^{-1} pour le chrysène. Tous ces carbures étaient en solution dans l'éthanol.

Pour la phosphorescence T→S, la désactivation est déjà importante et, comme pour les températures plus élevées, il est déjà difficile de lier sa diminution uniquement à celle de la concentration. Une pente γ de valeur 0,9 a cependant été obtenue avec une solution de pyrène à -120°C.

III-9 ESSAI D'INTERPRETATION

A la suite des différentes études expérimentales rapportées dans ce chapître: effet de la température, mesure des durées de vie, influences du solvant, de la concentration et de l'intensité d'excitation, nous avons dégagé pour la FR des solutions, un certain nombre de propriétés communes à tous les solutés étudiés. Mais si l'on s'attache à l'intensité de la FR, on obtient des ordres de grandeurs très différents quand on change de soluté et, pour une solution déterminée, on peut observer des variations considérables suivant la température. Pour interpréter ce dernier phénomène, on doit envisager séparément le comportement des solutions fluides (plus spécialement étudiées par Parker et Hatchard) et celui des solutions rigidifiées (plus spécialement étudiées par Muel).

Solutions fluides

Dans le domaine des solutions fluides, nos résultats qui se rapportent à de nombreux solutés, confirment ceux que Parker et Hatchard ont obtenus avec les solutions de phénanthrène, d'anthracène et de pyrène dans l'intervalle(-90°C, 25°C). Si on peut hésiter sur le mécanisme ultime de l'interaction triplet-triplet, il ne fait cependant aucun doute que l'annihilation se produit lorsque,sous l'effet de l'agitation thermique, deux molécules dans l'état triplet viennent au contact : l'annihilation comme les transferts triplets par énergie d'échange, est liée au taux de la diffusion contrôlée $k_c = \frac{8RT}{3000\eta}$ où T est la température absolue, et η le coefficient de viscosité du solvant.

Dans les solutions fluides, c'est l'efficacité des transferts, liée à la vitesse de la diffusion :

$$^3D + A \longrightarrow D + {}^3A$$

qui explique qu'une très faible concentration d'anthracène accepteur suffise pour supprimer la FR du phénanthrène donneur, tandis qu'une intense FR de l'anthracène apparaît sous l'effet de transferts mixtes :

$$^3D + {}^3A \longrightarrow D + {}^1A$$

comme Parker et Hatchard l'ont avancé pour les solutions à 20°C et comme nous l'avons confirmé par l'étude en fonction de la concentration de la FR du 3-4 benzopyrène sensibilisée par l'éosine , à son maximum d'intensité.

Rappelons cependant que dans le cas des solutions étudiées par Parker et Hatchard, l'hypothèse d'un transfert $S_D^* \longrightarrow S_A$ ne peut être écartée.

Solutions rigidifiées

Dans le domaine des solutions rigidifiées, nous avons,parmi les hypothèses avancées par Muel, adopté la formation préalable de paires de molécules, caractérisées uniquement par la faible distance des centres des molécules composantes, sans aucune hypothèse sur une interaction de leurs couches électroniques dans l'état fondamental. Dans les solutions alcooliques rigidifiées, à 77°K par exemple, une concentration élevée facilite la formation de nombreuses paires et un fort éclairement est nécessaire pour obtenir l'excitation simultanée des molécules d'une même paire. Les variations de l'intensité de la FR en fonction de la concentration et de l'éclairement excitateur confirment cette hypothèse.

Avec les solutions cristallisées d'alcane-n, qui conduisent à des spectres bien structurés pour les émissions $S^* \longrightarrow S$ et $T \longrightarrow S$, on n'observe pas de FR : les molécules de soluté sont en effet isolées dans les sites du cristal solvant et les paires ne se forment pas au cours du refroidissement. Si l'on ajoute à la solution liquide, du benzène, meilleur solvant pour les dérivés aromatiques que les alcanes-n, au cours de la cristallisation, une partie des molécules du soluté ne se retrouve pas dans les sites mais sont rassemblées avec une concentration élevée et en désordre dans des agglomérats cristallisés riches en benzène comme le prouvent la largeur des bandes de la FR comparée à celle des bandes $S^* \longrightarrow S$ et leur déplacement vers le rouge.

Pour échapper à cette hypothèse d'une formation préalable mais aléatoire de "paires" de molécules dans le solvant rigidifié, divers mécanismes ont été avancés :

- d'abord une annihilation à distance (Azumi et SP Mc Glynn [III,7]). Sous l'effet d'un transfert par "résonance", il existerait une probabilité non nulle pour que l'énergie de deux molécules portées dans l'état triplet et situées à une certaine distance l'une de

l'autre, se retrouve dans une seule. Ce n'est que dans le cas des cristaux moléculaires, qu'on rencontre le transfert par exciton triplet et qu'on explique ainsi la FR du cristal solvant ou d'impuretés, que cet exciton triplet soit obtenu par une excitation dans la bande $S^* \leftarrow S$ et conversion intersystème $S^* \rightarrow T$, ou par excitation directe dans la bande $T \leftarrow S$. Ce mécanisme d'exciton ne peut être invoqué dans le cas des solvants cristallisés d'alcanes-n éclairés par des radiations du proche UV qui sont absorbées seulement par le soluté aromatique et moins encore dans le cas de solvants transparents vitreux :

- un transfert par résonance :

$$T + T \rightarrow S^* + S$$

où interviennent deux molécules dans le même état excité, ne rentre pas dans le cadre des transferts par résonance envisagés par Förster [III,8]. Le moment de la transition $T \rightarrow S$, qui s'accompagne d'un changement de multiplicité, est très faible, tandis que pour la transition $T \rightarrow S^*$ qui n'est pas radiative, ce moment est nul.

Plus probables seraient des transferts par énergie d'échange(d'électrons) mais on sait que ceux-ci n'interviennent, que lorsque les molécules sont pratiquement au contact.

En conclusion, on est donc ramené à l'hypothèse des chocs pour les solutions fluides et à celles des paires préalables pour les solutions rigidifiées.

Parker a également envisagé une diffusion faible mais persistant même à la température de l'azote liquide. Le taux de cette diffusion et par conséquent, l'intensité de la FR, seraient très sensible à une augmentation de la température. Or, la FR de nos solutions alcooliques ne varie pratiquement pas entre -196° et -130°C.

Effet Muel

Mais c'est l'augmentation considérable de l'intensité de la FR à une température inférieure à la température de fusion du solvant qui a retenu notre attention. B.Muel a découvert cet effet sur les solutions de 3.4 BP. Il a observé l'effet le plus spectaculaire avec le xylène commercial comme solvant, et à un degré moindre, avec des solutions alcooliques. Nous avons obtenu avec différentes solutions alcooliques des "flambées" de FR aussi importantes que celles obtenues par Muel avec le xylène.

Muel a situé entre -150°C et -140°C, pour le xylène comme pour l'alcool, l'étroit intervalle de température où l'intensité de la FR du 3.4 BP peut atteindre plusieurs centaines de fois sa valeur à -196°C. Cette température est beaucoup plus basse que la température de fusion des xylènes (-47°C au minimum pour le dérivé méta) et plus faible que celle où on peut admettre un début de fusion pâteuse pour l'éthanol. En supposant donc qu'on se trouve en milieu solide, Muel a avancé des explications basées sur les changements de structure du solvant et en admettant que le phénomène était reversible, à partir de la courbe expérimentale $\log I = f(\frac{1}{T})$, il a pu calculer une énergie d'activation de l'ordre de 4500 cm^{-1}, la même pour l'alcool et le xylène.

Nous reviendrons sur le comportement des solutions dans le xylène après avoir interprété l'effet Muel dans un solvant vitreux comme l'éthanol.

On a vu au chapître relatif aux techniques expérimentales que nous nous sommes appliqués à obtenir une température constante dans toute la solution, en opérant sur un faible volume bien protégé du rayonnement thermique à l'intérieur du porte-échantillon en alu-

minium et qu'ainsi, nous avons pu mesurer cette température avec précision, le couple thermo-électrique étant au contact immédiat de la solution.

Dans ces conditions, nous avons trouvé qu'en employant l'éthanol comme solvant, quel que soit le soluté, c'est à -120°C qu'on observe le maximum d'intensité de la FR, donc à 20°C au dessus de la valeur adoptée par Muel. Mais il suffit alors d'un réchauffement de quelques degrés (moins de 5°) pour qu'on assiste à la quasi disparition de la FR et de la phosphorescence T→S. Dans le cas des solutions non dégazées, cet effondrement de la FR est plus prononcé et cette émission a pratiquement disparu à -110°C; corrélativement les durées de vie des triplets sont réduites au 1/100e de leur valeur mesurée à 77°K.

Ainsi l'étude des variations d'intensité de la phosphorescence et de la fluorescence retardée nous permet de fixer les limites de trois domaines de température ou l'alcool se comporte de façon bien différente quant à la diffusion des molécules de soluté :

1°/ - au dessous de -150°C, le solvant rigide s'oppose à tout déplacement des molécules de soluté. L'intensité de la FR reste faible, l'intensité de la phosphorescence est maximum et sa durée de vie diminue très peu au cours du réchauffement.

2°/ - de -150°C à -130°C une légère diminution de la rigidité (c'est le début de la fusion pâteuse s'accompagne d'importants mouvements des molécules de soluté car il s'agit de solutions sursaturées; les mouvements des molécules de solvant restent de faible amplitude de sorte que la désactivation des triplets sous l'effet des chocs n'augmente que faiblement; les molécules excitées dans l'état triplet gardent une longue durée de vie et pour une excitation puissante leur concentration est importante; les molécules d'oxygène dissous ne sont pas libérées. Toutes les conditions sont réunies pour qu'on assiste à une importante annihilation de l'énergie électronique des triplets. Cette variation de I_{FR} avec t sera d'autant plus accentuée que la variation de la viscosité avec la température sera plus rapide : on s'explique ainsi le rôle capital que joue le solvant dans la variation de l'intensité avec la température et dans la valeur de l'intensité maximum. A partir de -130°C, la désactivation par chocs compense l'augmentation du taux des rencontres de deux triplets et l'intensité de la FR passe par un maximum vers -125°C. C'est à partir de -130°C qu'on observe la FR sensibilisée de l'anthracène et la FR des excimères du pyrène et du naptalène en solutions concentrées.

3°/ - Au dessus de -120°C, la mobilité des molécules d'éthanol augmente rapidement. Sous l'effet des chocs des molécules du solvant, la désactivation, sans émission des triplets, s'accentue et à la fois l'intensité de la phosphorescence et celle de la FR s'effondrent; avec les solutions non dégazées, la décroissance de la phosphorescence est plus rapide encore et la FR disparaît.

L'importance des mouvements de diffusion des molécules de soluté qui s'amorcent dans une solution vitreuse sursaturée en cours de réchauffement peut être mise en évidence par l'étude des bandes d'absorption du soluté. Le mélange équimoléculaire méthylcyclopentane, méthylcyclohexane qui reste vitreux à -196°C, est un solvant bien moins rigide que l'alcool de sorte que c'est à partir de -160°C que des changements importants dans les spectres d'absorption des solutions d'anthracène, et des cyano-anthracène 1 et 9, ont été observés, et qu'ils peuvent s'interpréter par la formation de dimères, puis de cristallites, les bandes du monomère réapparaissant au dessus de -80°C [111,9]. Avec les solutions alcooliques d'anthracène ou de chrysène, il faut opérer avec des concentrations plus élevées 10^{-3} ML^{-1}, pour observer les spectres d'agglomérats à partir de -80°C. Mais on peut admettre que bien avant que la concen-

tration des dimères soit suffisante pour qu'on les décèle par absorption, dès que la diffusion peut commencer, l'annihilation des triplets,au contact,de deux molécules excitées (qui jouent le rôle de molécules marquées) se traduit par une émission de FR importante.

Avec certaines solutions très concentrées, comme celles du cyano-1 anthracène ou du triphénylène, au cours du réchauffement, lorsque l'alcool est devenu fluide, on observe une abondante précipitation de microcristaux qui ne disparaissent qu'à une température relativement élevée (-50°C).

Cas des solutions de 3-4BP dans le xylène

Il nous faut maintenant revenir sur le cas des solutions de 3-4BP dans le xylène. Muel a observé une forte exaltation de la FR à -140°C. Il a cependant ajouté que ce phénomène étant difficilement reproductible, c'est avec des solutions alcooliques que toutes les études systématiques ont été effectuées.

En ce qui nous concerne, avec les solutions de 3-4BP dans les différents xylènes comme dans le produit commercial, nous n'avons observé qu'une lente diminution de la FR quand la température s'élève de -196°C à -120°C, tout comme dans le cas des solutions cristallisées d'alcanes-n dopées au benzène. Etant données les températures de fusion des différents xylènes (-25°C pour l'ortho, -47,4° C pour le méta et 13°C pour le para), à la température de -140°C la solution est cristallisée et comme il y a toujours quelques pour cent de benzène impureté, on pouvait donc prévoir pour les solutions de xylène un comportement analogue à celui d'alcanes-n dopés au benzène.

Il faut donc chercher l'origine du maximum observé par Muel à -140°C dans une comparaison de nos techniques expérimentales. Pour photographier les spectres des émissions retardées, nous maintenons constante, pendant la durée de la pose, soit pour une dizaine de minutes au moins, la température de la solution. Muel, qui utilise la détection photoélectrique, suit les variations d'intensité de la FR, tandis que la température de la solution s'élève lentement, 1 à 5° par minute. C'est par une technique analogue que Martinez[111,10] a mis en évidence la thermoluminescence de la FR du phénanthrène d_{10} dans des solvants cristallisés ou vitreux mixtes à des températures T_o bien déterminées, inférieures de 30 à 40° à leur point de fusion, les intensités de la phosphorescence et de la FR gardant sensiblement la même valeur de part et d'autre de T_o. On doit supposer qu'à cette température, il se produit un changement dans la structure du solvant qui libère momentanément les molécules de soluté et donc celles dans l'état triplet. Mais ici, une fois la transition effectuée, le milieu reste cristallisé et les luminescences reprennent leurs valeurs initiales

De même, en réchauffant des solutions concentrées de phénanthrène d_{10} dans des solvants cristallisés (Dorignac [111, 11]), on peut obtenir des pics de thermoluminescence de la FR à la température de fusion du solvant, si celui-ci fond à une température relativement basse (méthylcyclohexane, hexane-n, heptane-n...).

Nous pensons donc que la "flambée de FR" observée par Muel avec les solutions de 3-4 BP dans le xylène à -140°C est un effet de la thermoluminescence et qu'elle a donc une origine différente de celle observée par Muel et nous-mêmes dans les solutions alcooliques à partir de -125°C: transition cristalline dans le premier cas, passage continu de l'état vitreux à l'état pâteux puis liquide dans le second.

On s'explique ainsi les écarts considérables de l'intensité maximum obtenus par Muel,cette intensité dépendant entre autres choses, de la vitesse du réchauffement et du gradient de température dans le solution.

CHAPITRE IV

FLUORESCENCE RETARDEE SENSIBILISEE

IV-1 INTRODUCTION

Muel [IV,1] d'abord, Parker et Hatchard [IV,2] ensuite, ont montré que le mécanisme de la FR n'implique pas nécessairement un passage de la molécule A par l'état singulet excité. Pour le démontrer, il suffit d'observer la FR dans une solution où les molécules A sont amenées directement de l'état normal à l'état triplet. Soit une molécule D dont l'état triplet ^3D a une énergie plus grande et l'état singulet ^1D une énergie plus faible que les états correspondants de la molécule A. On peut imaginer les mécanismes suivants qui portent la molécule A dans l'état triplet sans faire intervenir l'état ^1A :

$$D + h\nu \longrightarrow {}^1D$$

$$^1D \longrightarrow {}^3D$$

$$^3D + A \longrightarrow {}^3A + D$$

C'est ainsi qu'en éclairant un mélange de 3.4 Benzopyrène et d'éosine par de la lumière verte, absorbée par l'éosine et non par le 3.4 Benzopyrène, Muel a obtenu, en solution alcoolique rigidifiée à 77°K, la FR du 3.4 Benzopyrène.

En solution fluide (-72°C) Parker et Hatchard ont observé les luminescences du naphtacène et de l'anthracène (molécules A) sensibilisées respectivement par le phénanthrène et la proflavine (molécules D).

Mais on peut prévoir un mécanisme tout différent et cependant se traduisant par une FR sensibilisée de la molécule A si le niveau triplet du donneur D est plus élevé que le niveau singulet excité de la molécule A. C'est ainsi que des transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ ont été invoqués par Ermolaev et Sveshnikova IV,3 pour expliquer la diminution de la durée de vie et du rendement de la phosphorescence du donneur D quand on augmente la concentration de l'accepteur A. Cependant, ces auteurs n'ont pas observé la FR consécutive à la désactivation $^1A \rightarrow A + h\nu_A$ et dont la durée de vie serait alors celle du triplet donneur (et non plus la moitié).

Il nous a paru intéressant d'étendre les expériences sur la FR sensibilisée en choisissant des donneurs D et des accepteurs A dont les énergies respectives des niveaux électroniques, singulet et triplet, laissent prévoir différents types de transfert et donc différentes origines pour la FR. Après avoir porté la molécule du donneur D dans son état triplet, on peut amener indirectement et avec un certain retard la molécule A d'accepteur jusqu'à son premier état singulet excité ^1A de trois manières différentes :

1 - Transfert $^3D \rightarrow {}^1A$, si l'énergie de ^3D est supérieure à celle de ^1A.

2 - Transfert $^3D \rightarrow {}^3A$. On peut envisager ensuite qu'une molécule d'accepteur soit portée dans son état singulet excité soit par annihilation de l'énergie électronique de deux molécules d'accepteur dans l'état triplet, soit par annihilation "mixte" du triplet d'une molécule de donneur et du triplet d'une molécule d'accepteur.

3 - Annihilation des triplets de deux molécules du donneur portant l'une d'entre elles dans son état singulet excité :

$$^3D + {}^3D \longrightarrow {}^1D + D$$

suivie d'un transfert par résonance singulet-singulet :

$$^1D + A \longrightarrow {}^1A + D$$

IV-2 TRANSFERTS $^3D \rightarrow {}^1A$

a) - Théorie

Si l'énergie du niveau triplet ^3D est supérieure à celle du niveau excité le plus bas ^1A de l'accepteur (Fig.IV,1), on peut envisager des transferts d'énergie électronique par résonance de la forme :

$$^3D + A \longrightarrow {}^1A + D$$

Dans la théorie quantique des transferts par résonance [Förster IV,4] il suffit qu'un état excité de l'accepteur possède la même énergie électronique que la molécule excitée ^1D du donneur pour qu'on obtienne deux états dégénérés et donc qu'il existe une probabilité non nulle pour que l'excitation électronique de ^1D apparaisse dans A. Aux distances intermoléculaires R, très supérieures aux dimensions moléculaires, où l'on observe de tels transferts, seules les interactions dipôle-dipôle, qui varient comme R^{-3}, sont importantes. Förster a montré que dans le cas de molécules ^1D et A identiques, l'énergie d'interaction u est proportionnelle au carré du module du moment de transition. La probabilité d'un transfert qui est proportionnelle au carré u^2 de l'énergie d'interaction, décroît comme R^{-6}. Elle n'est importante que si le moment de transition est élevé donc si les transitions correspondantes $A \rightarrow {}^1A$ et $^1D \rightarrow D$ sont permises.

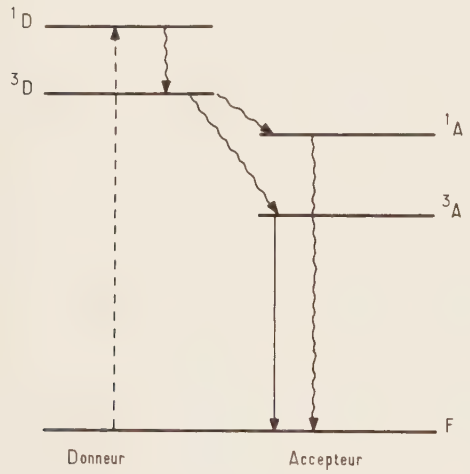


Figure IV,1

Dans le cas des molécules polyatomiques en solution, les bandes des spectres électroniques sont très larges et si le spectre de fluorescence du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur, on trouve facilement une coïncidence entre les niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur. Cette condition est mieux réalisée si le spectre d'absorption de l'accepteur est décalé vers le rouge par rapport à celui du donneur. L'effet de cette superposition des niveaux électroniques et vibrationnels s'introduit sous la forme d'une intégrale de recouvrement.

Si l'on introduit l'image miroir du spectre d'absorption du donneur par $\varepsilon D(2\nu_o - \nu)$ (ν_o étant la fréquence de la bande 0,0) et la distance critique R_o de séparation du donneur et de l'accepteur, pour laquelle la probabilité d'un transfert est égale à la probabilité de désactivation du donneur, on trouve que R_o^6 est proportionnel à la durée de vie τ_D du donneur et à l'intégrale de recouvrement :

$$\int \varepsilon_D(2\nu_o' - \nu)\varepsilon_A(\nu)\, d\nu$$

On voit aussitôt que dans le cas des transferts $^3D \rightarrow {}^1A$, la faible valeur de ε_D (qui se rapporte à une transition interdite) est compensée par la longue durée de vie du donneur dans l'état triplet. En conséquence, la probabilité des transferts par résonance doit être du même ordre de grandeur que pour les transferts $^1D \rightarrow {}^1A$ et en particulier les valeurs de R_o, tout à fait comparables, pourront atteindre quelques dizaines d'Å.

Ces transferts n'étant pas radiatifs, Ermolaev et Sveshnikova [IV,3] et Martinez [IV,5] les ont étudiés à partir de la décroissance de la durée de vie du donneur quand la concentration de l'accepteur augmente. Avec le couple benzène-donneur, pyrène-accepteur, en solution dans l'E P A à 77°K, Martinez a trouvé $R_o = 39$ Å.

On observe cependant une FR du pyrène, mais cette émission retardée n'est pas consécutive au transfert $^3D \rightarrow {}^1A$; elle est due à l'annihilation de deux molécules de pyrène à l'état triplet. En effet, la durée de vie de cette FR du pyrène est égale à 0,28s tandis que la durée de vie de la phosphorescence $T \rightarrow S$ du pyrène est de 0,46 s et que celle du benzène, dans cette même solution, s'élève encore à 3,5s; dans l'hypothèse d'un transfert $^3D \rightarrow {}^1A$ radiatif, on devrait évidemment trouver 3,5s pour la durée de vie de la FR du pyrène.

b) Résultats expérimentaux

A partir de l'étude spectrale des émissions retardées, nous avons cherché à mettre en évidence une FR dans les couples donneur-accepteur ci-dessous satisfaisant à la condition $^3D > {}^1A$.

Tableau IV,1

Couples	Donneur (D)	Energie ^3D (cm^{-1})	Accepteur (A)	Energie ^1A (cm^{-1})
1	Benzophénone	24200	Coronène	23400
2	Benzophénone	24200	Naphtacène	21200
3	Naphtylméthylcétone	20775	Fluorescéine Na	20260
4	Anthraquinone	21765	Fluorescéine Na	20260
5	Benzène	29400	Chrysène	27700
6	Benzène	29400	Phénanthrène	28900

Couples 1-2-3-4

Pour les quatre premiers couples, on peut exciter le donneur par des radiations qui sont très faiblement absorbées par l'accepteur. En particulier, les raies 365 nm d'un arc au mercure, faciles à isoler par un verre de Wood, sont absorbées fortement par les cétones et les quinones jouant le rôle de donneur et d'une façon négligeable par les accepteurs dont les bandes se situent dans le visible et l'U.V. extrême (comme pour la plupart des colorants).

Nous avons opéré d'abord sur des solutions vitreuses alcooliques, ensuite sur les solutions cristallisées de cyclohexane et d'hexane dopé au benzène.

Dans ces conditions, nous n'avons jamais observé d'émission retardée de même composition spectrale que la fluorescence directe de l'accepteur. Le benzène ajouté sous une faible concentration ($10^{-3}ML^{-1}$) aux solutions cristallisables, ne peut jouer uniquement que le rôle de solvant préférentiel et non de donneur, puisqu'il n'est pas excité par 365 nm.

Couples 5 et 6

Avec ces couples, où le benzène est prévu comme donneur, on peut exciter, soit l'ensemble des molécules du donneur et de l'accepteur, soit uniquement les molécules d'accepteur, mais jamais uniquement les molécules du benzène. On observe alors, dans les deux cas, une FR de l'accepteur de même intensité, mais sa durée de vie est la moitié de celle du triplet accepteur et non celle du triplet du benzène; ce qui prouve qu'elle résulte d'une excitation directe du triplet de l'accepteur suivie d'une annihilation de deux de ces triplets. Dans le 1er cas, la phosphorescence $T \rightarrow S$ du benzène apparaît à côté de la FR de l'accepteur.

Ce résultat laisse à penser que les transferts à partir du triplet du benzène n'ont qu'une influence très réduite sur l'intensité de la FR de l'accepteur qui doit s'expliquer uniquement par l'annihilation des triplets de l'accepteur. Martinez avait montré cependant que pour ces couples, les transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ se produisent puisqu'ils se traduisent par une diminution de la durée de vie du benzène donneur.

En l'absence d'une FR de l'accepteur liée à la durée de vie du triplet du donneur, on peut avancer que, non seulement les transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ ne sont pas radiatifs, mais encore qu'à partir des seuls transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ (qu'on doit envisager ici puisque évidemment $^3A < {}^3D$), dans le cas des solutions rigidifiées, on ne peut obtenir une concentration suffisante des triplets ^3A, permettant d'observer le résultat des annihilations $^3A + {}^3A$ ou $^3D + {}^3A$.

Dans le cas des couples utilisés ici, on n'a jamais observé la FR des solutions de l'un quelconque des donneurs. On peut donc éliminer l'hypothèse d'un transfert $^1D \rightarrow A$ après annihilation de deux triplets du donneur. Nous reviendrons sur ce cas dans la quatrième partie, avec des couples dont les positions relatives des niveaux électroniques permettent encore d'envisager un transfert $^3D \rightarrow {}^1A$ mais avec des donneurs dont on observe en solution la FR, le couple chrysène-fluorescéine par exemple.

IV-3 TRANSFERTS $^3D \rightarrow {}^3A$

a) - Théorie

Il s'agit du transfert d'énergie électronique entre une molécule de donneur portée dans l'état triplet et une molécule d'accepteur dans son état fondamental à l'issue duquel c'est la molécule d'accepteur qui est portée dans état triplet le plus bas, tandis que la molécule de donneur revient dans l'état fondamental. $^3D + A \rightarrow D + {}^3A$. Ce type de transfert a été découvert par Ermolaev et Terenin [IV,6] dans les solutions vitreuses à 77°K d'un mélange benzophénone (donneur) naphtalène (accepteur et étudié sur d'autres mélanges par les mêmes auteurs et plus récemment par Martinez [IV,5]. Tous ces chercheurs ont confirmé que la condition $^3D > {}^3A$ étant remplie, ces transferts ne sont efficaces qu'à des distances intermoléculaires qui diffèrent peu des dimensions moléculaires (Fig.IV,2).

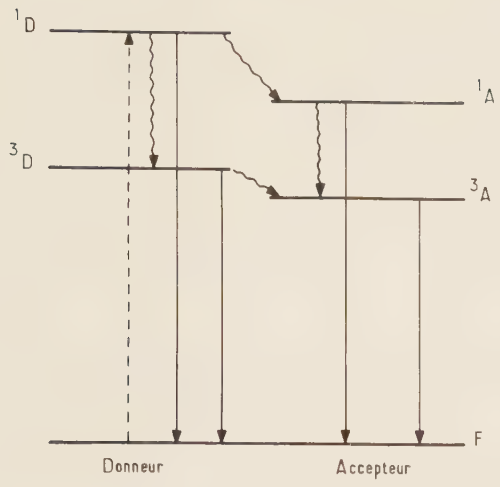


Figure IV,2

C'est un mécanisme d'échange et non plus un phénomène de résonance qui est à l'origine de ces transferts correspondant à des transitions interdites mais où la multiplicité ne change pas. Supposons que la molécule excitée du donneur ^1D soit suffisamment proche d'une molécule d'accepteur dans l'état fondamental pour que leurs deux nuages électroniques se recouvrent partiellement. Les électrons étant indiscernables, un électron excité de ^1D peut aussi bien être attribué à un état excité de même énergie de la molécule A. Ce mécanisme d'échange se traduit par un transfert d'énergie électronique. Comme les densités des nuages électroniques sont rapidement décroissantes quand on s'éloigne de la périphérie des noyaux, la probabilité des transferts est toujours faible sauf si les molécules sont pratiquement au contact.

Par la suite, des transferts de même nature ont été étudiés en solution fluide à partir du cliché de la bande d'absorption $^3D \leftarrow D$ des molécules du donneur [Porter et Wilkinson IV,7] ou encore, en étudiant la variation de durée de vie de la phosphorescence du biacétyle par addition d'un accepteur [Bäckström et Sandros IV,8].

b/ - FR sensibilisée du 3-4 benzopyrène

L'influence du transfert $^3D \rightarrow {}^3A$ sur la FR sensibilisée a été avancée pour la première fois par Muel IV,1, à l'occasion d'une expérience fondamentale pour le mécanisme de la FR. Si la FR du 3-4 benzopyrène a pour seule origine, l'annihilation de deux triplets, on doit l'obtenir quelle que soit la façon dont les molécules sont portées dans l'état triplet et en particulier leur excitation préalable dans l'état singulet ne doit pas intervenir dans le mécanisme.

Avec l'éosine comme donneur et le 3-4 benzopyrène comme accepteur, on peut, en éclairant la solution alcoolique rigidifiée, par la raie verte de l'arc au mercure, porter les molécules d'éosine dans leur état ^1D, d'où par conversion interne, certaines atteignent l'état ^3D. Dans ce cas particulier où $^1D < {}^1A$, on ne peut par transfert $^1D \rightarrow {}^1A$ porter les molécules de l'accepteur dans leur état singulet excité ^1A (Fig.IV,3).

Les expériences ont été faites à la température de -140°C où la FR atteignait son maximum d'intensité quand on éclairait une solution de 3-4 BP par les radiations de la bande d'absorption $^1A \leftarrow A$. A cette même température, en éclairant la solution mixte éosine-3_4 BP par la raie 546 nm, Muel a obtenu la FR du 3_4 BP. Il en a cherché l'origine dans un transfert d'énergie électronique $^3D \rightarrow {}^3A$ suivi de l'annihilation :

$$^3A + {}^3A \rightarrow {}^1A + A$$

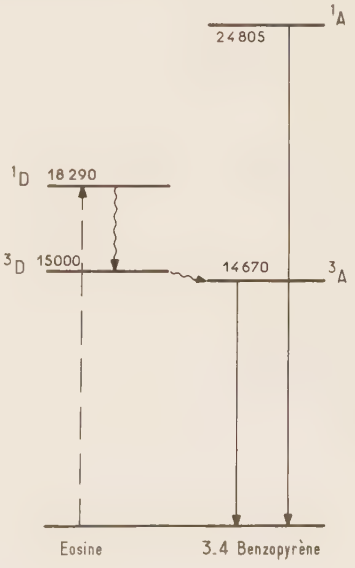


Figure IV,3

Nous avons repris ces expériences et nous avons pu mettre en évidence la FR sensibilisée du 3-4 BP, non seulement à -125°C, mais encore dans tout l'intervalle -196°C, -125°C et vérifier que comme dans une solution de 3-4 benzopyrène éclairée en ultra-violet moyen, cette FR augmente au voisinage de la fusion; cependant le rapport des intensités à -125°C et à -196°C est égal à 50 pour la FR sensibilisée au lieu de 750 pour la FR excitée par l'U.V.

c/ - Recherche d'une influence des transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ sur la FR sensibilisée

Nous avons ensuite multiplié les études sur des couples où les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ sont possibles. On peut les classer en trois catégories :

α/ - Les couples où on peut exciter exclusivement le donneur parce que son niveau singulet excité a une énergie inférieure à celle du singulet excité de l'accepteur (Fig.IV,4).

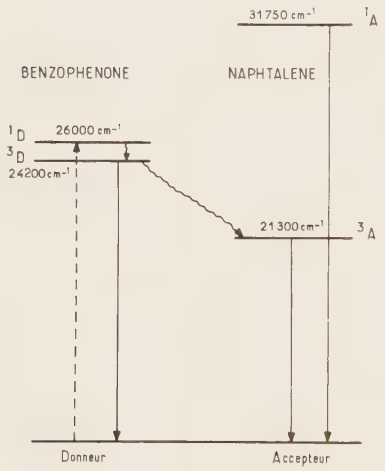


Figure IV,4

On trouve d'abord les couples où le colorant est le donneur (éosine, auramine, fluoresceine) et le 3-4 benzopyrène l'accepteur. Avec ces couples Muel a pu observer la FR sensibilisée du 3-4 benzopyrène.

Avec les couples benzophénone (^1D=26 000cm^{-1}, ^3D=24 200 cm^{-1}) - naphtalène (^1A=31 750cm^{-1}, ^3A=21 300 cm^{-1}) et phénanthrène (^1D=29 000cm^{-1}, ^3D=21 600 cm^{-1}) naphtalène qui correspondent à la même position relative des niveaux électroniques, nous n'avons jamais la FR du naphtalène accepteur. Dans le cas du mélange phénanthrène-naphtalène, on peut à la rigueur invoquer une très faible efficacité du transfert $^3D \rightarrow {}^3A$; mais avec le couple benzophénone-naphtalène, les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ sont très efficaces car on obtient toujours une phosphorescence intense du naphtalène quand le mélange n'est excité que par des radiations absorbées uniquement par la benzophénone : on ne peut expliquer l'absence de la FR sensibilisée du naphtalène que par une forte réabsorption de cette émission par la benzophénone.

β/ - Les couples qui permettent d'envisager les transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ et dont on peut exciter directement le donneur; ils satisfont évidemment à la condition $^3D > {}^3A$ et par conséquent les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ sont possibles (Fig.IV,5). On peut également remarquer que c'est avec des donneurs comme la benzophénone où la conversion $^1D \rightarrow {}^3D$ est totale, qu'on a obtenu le plus facilement des transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ (Ermolaev et Terenin [IV,6]). Or, nous avons vu qu'avec ces mélanges on n'obtenait pas la FR de l'accepteur et nous en avons conclu que les transferts $^3D \rightarrow {}^1A$ n'étaient pas radiatifs.

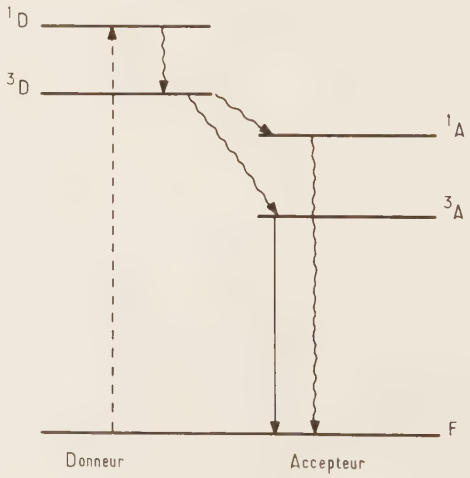


Figure IV,5

Cependant comme l'a montré Muel, les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ peuvent se traduire en définitive par une FR sensibilisée. Si donc, nous ne l'observons pas,

c'est que les transferts par énergie d'échange, parce qu'ils sont moins efficaces que les transferts par résonance $^3D \rightarrow {}^1A$, ne permettent pas d'obtenir une concentration en triplets accepteurssuffisante pour provoquer la FR de l'accepteur.

γ/ - Avec les couples satisfaisant à la condition $^3D > {}^3A$, mais aussi $^1D > {}^1A$ et pour lesquels on peut observer la FR du donneur (Fig.IV,6), on obtient toujours la FR sensibilisée de l'accepteur même pour les couples où l'on peut exciter directement et exclusivement les molécules du donneur. Nous verrons dans la section suivante que la FR de l'accepteur est sensibilisée par la FR du donneur et donc que les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ quoique possibles, sont en définitive négligeables. Nous montrerons que cette FR est liée au mécanisme :

$$^3D + {}^3D \rightarrow {}^1D + D$$

suivi de $^1D + A \rightarrow {}^1A + D$

et $^1A \rightarrow A + h\nu_A$

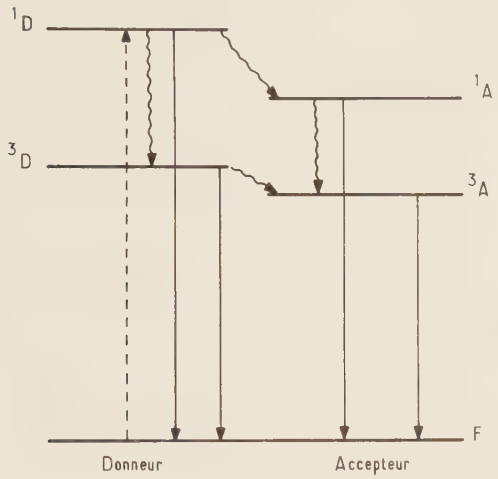


Figure IV,6

d/ - Interprétation de la FR sensibilisée du 3-4 benzopyrène

Revenons aux couples colorant-3-4 BP, pour lesquels on observe la FR du 3-4 BP. Pour ces couples les transferts par résonance $^1D \rightarrow {}^1A$ ne peuvent être invoqués puisque $^1D < {}^1A$; on ne doit donc envisager que des annihilations de triplets.

Deux mécanismes (a) et (b) sont donc possibles; c'est seulement le premier (a) qui a été avancé par Muel :

$$(a) \quad ^3A + {}^3A \rightarrow {}^1A + A$$

le deuxième (b) peut présenter deux variantes :

$$(b) \quad ^3D + {}^3A \rightarrow {}^1D + A$$

$$^3D + {}^3A \rightarrow {}^1A + D$$

Traitons uniquement le cas de la solution alcoolique à -120°C, c'est-à-dire à une température où les molécules de soluté acquièrent une certaine mobilité et supposons que par le transfert $^3D \rightarrow {}^3A$ un certain nombre de molécules d'accepteur soit porté dans l'état triplet.

Dans le mécanisme (b) toute rencontre d'un triplet donneur et d'un triplet accepteur est efficace. Or, le nombre des triplets de l'accepteur, qui est beaucoup plus faible que celui des triplets du donneur, reste proportionnel à la concentration en accepteur et le nombre de rencontres de deux triplets ^3A et ^3D doit augmenter comme la concentration de l'accepteur.

Dans le mécanisme (a) où seulement une rencontre de deux triplets ^3A peut conduire à la FR, on doit admettre que le nombre de ces rencontres varie comme le carré de

la concentration en triplet de l'accepteur, donc en définitive comme le carré de la concentration en accepteur.

Pour trancher entre ces deux mécanismes, nous avons mesuré l'intensité de la FR du 3-4 BP, à la température du maximum d'intensité, -125°C, en opérant sur des mélanges éosine-3-4 BP de concentrations variables en 3-4 BP.

Quand on limite l'excitation aux seules radiations visibles de l'arc au mercure, la FR du 3-4 BP sensibilisée par l'éosine, n'est observable que si la solution est saturée en 3-4 BP ($c \sim 10^{-3} ML^{-1}$). A la température de son maximum d'intensité, pour la solution de 3-4 BP excitée par l'U.V., on cesse de l'observer si on diminue la concentration. Ainsi donc, même dans ces conditions, nous n'avons pas pu en faire l'étude pour des concentrations variables en 3-4 BP. Mais puisqu'on éclaire en lumière verte, seules les molécules d'éosine sont portées dans l'état triplet; il faut admettre que dans les solutions dont la concentration en 3-4 BP est inférieure à $10^{-3} ML^{-1}$, la concentration des triplets de l'accepteur, obtenus uniquement par transferts $^3D \rightarrow {}^3A$, reste trop faible pour qu'apparaisse la FR de l'accepteur.

Si par contre, on enlève le filtre coupant les radiations U.V. du mercure, on peut alors observer cette FR dans un intervalle de concentration en 3-4 BP s'étendant de 10^{-3} à $10^{-4} ML^{-1}$. Dans ces conditions d'excitation, l'état triplet du 3-4 BP est atteint par passage dans l'état singulet excité suivi de la conversion $^1A \rightarrow {}^3A$.

Mais si on compare les spectres d'absorption de l'éosine et du 3-4 BP (Fig.IV,7) on vérifie que la région spectrale de principale absorption de l'éosine est située vers 480 nm, donc en dehors du spectre d'absorption du 3-4 BP, mais que dans la région centrée sur 360 nm, zône de très forte absorption du 3-4 BP, l'éosine n'absorbe pratiquement pas. On peut donc penser qu'en excitation totale, on augmente considérablement la concentration en triplets du 3-4 BP sans modifier sensiblement celle des triplets d'éosine.

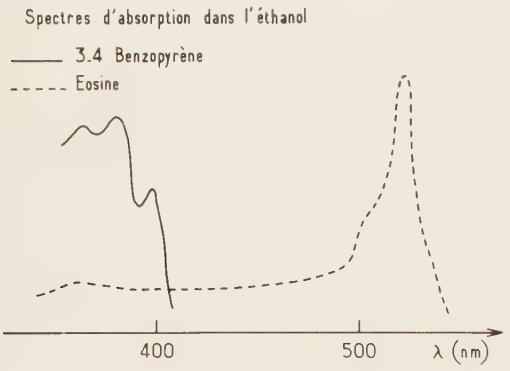


Figure IV,7

Si on étudie alors la variation de l'intensité de la FR du 3-4 BP en fonction de sa concentration, et si on porte en ordonnées le logarithme de cette intensité et en abscisses le logarithme des concentrations correspondantes, on obtient une droite de pente égale à 1. (Fig.IV,8)

Or, dans les mêmes conditions expérimentales de température et de concentration, comme nous l'avons vu dans un chapître précédent, la FR d'une solution alcoolique ne renfermant que du 3-4 BP, varie comme le carré de la concentration, en bon accord avec un mécanisme faisant intervenir l'annihilation des triplets de deux molécules de 3-4 BP.

On est donc amené à penser que la rencontre la plus probable est celle de deux triplets, ^3D et ^3A, appartenant à deux molécules différentes.

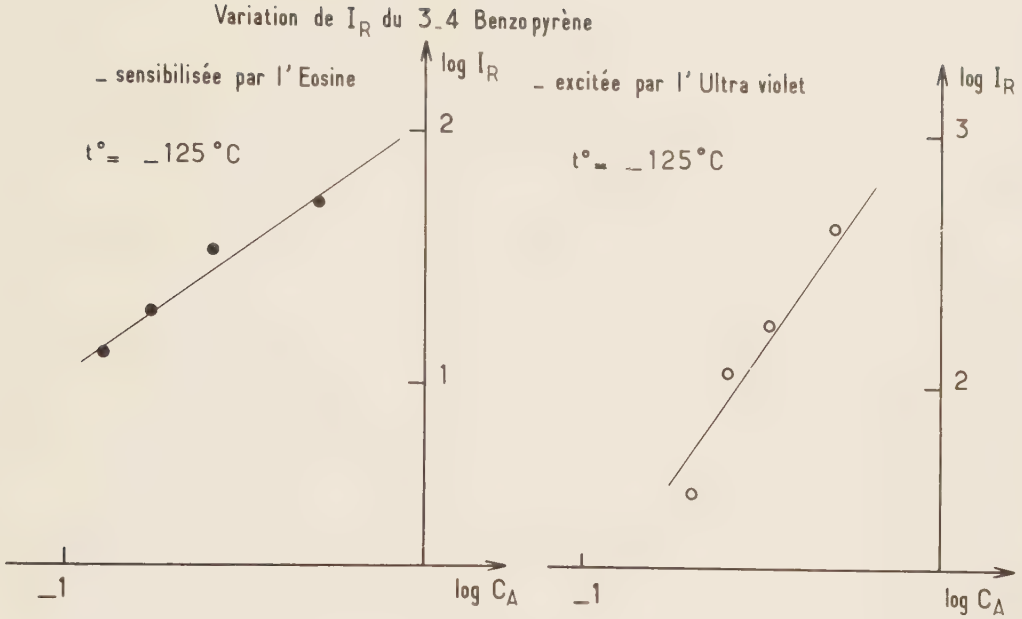


Figure IV,8

Et comme lorsque la concentration en 3-4 BP varie, la concentration en triplet ^3D des molécules d'éosine reste constante tandis que celle des triplets ^3A augmente comme la concentration en 3-4 BP, on peut prévoir que le mécanisme (b) d'annihilation mixte :

$$^3A + {}^3D \rightarrow {}^1A + D$$

conduira à une FR du 3-4 BP d'intensité proportionnelle à la concentration de l'accepteur.

Mais on peut également envisager la deuxième variante :

$$^3D + {}^3A \rightarrow {}^1D + A$$

qui conduirait pour l'éosine, en plus de la FR résultant de l'annihilation de deux triplets ^3D, à une légère FR sensibilisée; on ne peut donc identifier cette dernière avec certitude.

Ainsi, en ce qui concerne la FR sensibilisée du 3-4 BP, dans le cas de nos solutions étendues, nous avons montré que l'annihilation de deux triplets ^3A induits est négligeable devant l'annihilation mixte $^3D + {}^3A$ que nous proposons.

IV-4 ANNIHILATION PREALABLE DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE DE DEUX MOLECULES DU DONNEUR DANS L'ETAT TRIPLET, SUIVIE D'UN TRANSFERT PAR RESONANCE $^1D \rightarrow {}^1A$ ENTRE UNE MOLECULE DE DONNEUR DANS L'ETAT EXCITE ET UNE MOLECULE D'ACCEPTEUR DANS L'ETAT FONDAMENTAL

En opérant sur des solutions de naphtalène, de phénanthrène et de pyrène suivant la concentration et la température, nous avons pu observer, non seulement la FR de ces différents carbures mais également la FR sensibilisée de l'anthracène, ce dernier composé étant très difficile à éliminer dans les trois carbures aromatiques ci-dessus même par fusion de zônes.

Avec des échantillons de naphtalène, soigneusement débarrassés de l'anthracène, c'est la FR du pyrène qu'on observe dans le cas des solutions suffisamment concentrées en naphtalène.

Si on reste dans le domaine des solutions vitreuses, la FR de l'impureté (anthracène ou pyrène) n'apparaît qu'à quelques degrés au-dessus du point de fusion du solvant, c'est-à-dire après le domaine de température où l'on a observé la forte augmentation de la FR du soluté.

Au contraire, dans le cas des solutions cristallisées dopées au benzène, cette FR sensibilisée de l'impureté s'obtient à partir de la température de l'azote liquide.

Aux températures élevées, c'est-à-dire supérieures à -70°C, que le solvant soit un alcane ou l'alcool, c'est seulement la FR de l'impureté qui apparaît.

Nous avons signalé au premier paragraphe qu'avec les couples dont le donneur est le benzène et donc pour lesquels $^1D > {}^1A$, nous n'avons jamais obtenu de FR sensibilisée de l'accepteur (sauf dans le cas où l'on excite aussi directement des molécules d'accepteur).

On doit donc supposer que la sensibilisation qui aboutit à la FR de l'accepteur, ou de l'impureté, ne se produit que si dans les mêmes conditions, on peut obtenir la FR du donneur. Nous proposons donc le mécanisme suivant :

$$^3D + {}^3D \longrightarrow {}^1D + D$$

suivi de

$$^1D + A \longrightarrow {}^1A + D$$

et

$$^1A \longrightarrow A + h\nu_A$$

La condition primordiale pour un tel mécanisme est $^1D > {}^1A$. Mais il est difficile dans ces conditions de limiter l'excitation directe aux seules molécules de donneur, même dans le cas des couples carbures-colorants. Bien que ces derniers aient généralement une très faible absorption entre 350 et 400 nm, donc dans le domaine des fortes bandes d'excitation des carbures aromatiques comme le chrysène ou le phénanthrène, on ne peut admettre à priori, que l'on excite uniquement les molécules de donneur, même si une cuve contenant une solution saturée de colorant est placée sur l'excitation. Dans ces conditions, l'étude spectrale des émissions retardées ne permet pas de conclure sur l'origine de la FR de l'impureté, sensibilisation ou excitation directe, bien que généralement à concentration égale, une FR sensibilisée soit plus intense qu'une FR excitée directement, puisque dans le cas de la FR sensibilisée, l'énergie d'excitation est liée à l'absorption toujours plus importante du donneur.

Seule la mesure de la durée de vie de la FR sensibilisée, comparée aux durées de vie des phosphorescences T → S du donneur et de l'accepteur peut permettre de lever l'indécision.

La durée de vie de l'état ^1D étant très faible (de l'ordre de 10^{-9} s.) par rapport à celle de l'état ^3D ($\tau > 10^{-3}$ s.), la durée de vie de la FR sensibilisée de l'accepteur doit être égale à celle de l'émission de FR du donneur, c'est-à-dire à la moitié de celle de l'état triplet du donneur.

Les mesures de durée de vie ont été faites dans de nombreux cas. Lorsque les concentrations en impureté sont faibles, il suffit d'opérer à des températures voisines de celle du maximum d'intensité de la FR du soluté.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV,2 suivant :

Tableau IV,2

DONNEUR	t °C	$\tau_{T\rightarrow S}$	τ_{FR}	ACCEPTEUR	$\tau_{T\rightarrow S}$	τ_{FR}
CHRYSENE	-196	2,4 s	1,3 s	ANTHRACENE	0,1 s	1,3 s
	-125	0,8 s	0,4 s			0,4 s
	-40	4,6 ms	2,6 s			2,6 s
CHRYSENE	-196	2,4 s	1,4 s	FLUORESCEINE	0,92 s	1,4 s
PHENANTHRENE	-196	2,8 s	1,6 s	FLUORESCEINE	0,92 s	1,6 s
PYRENE	-196	0,35 s	0,16 s	ANTHRACENE ou PYRENE (Excimère)	0,1 s	0,16 s
	-125	0,08 s	0,035 s			0,035 s

Dans le cas particulier de l'anthracène qui se trouve à l'état de traces dans la plupart des carbures aromatiques étudiés, nous avons mesuré et comparé les durées de vie de sa FR quand il est seul en solution alcoolique et quand il est à l'état de traces dans du phénanthrène en solution. A cause de sa faible intensité, nous n'avons pas pu mesurer la durée de vie de la phosphorescence T→S du phénanthrène.

D'après les résultats de nos mesures, reportées dans le tableau IV,3, on voit que ces durées de vie sont différentes pour une même température; ce qui s'explique par la différence des durées de vie des triplets dont l'annihilation est à l'origine de ces émissions, ceux de l'anthracène ou ceux du phénanthrène.

Tableau IV,3

t° C	Phénanthrène impur τ (ms)	Anthracène τ (ms)
+20	1,8	1,8
-3	1,8	1,75
-18	2,1	2,2
-40	2,2	3,2
-55	3	4,8
-70	3,4	5

Comme cette différence va s'atténuant à mesure que la température s'élève, on doit en conclure que sous l'effet de la désactivation par chocs, les durées de vie des triplets du phénanthrène et de l'anthracène deviennent égales.

Aux températures voisines de -60°C, l'effet désactivant des chocs est plus efficace sur le phénanthrène que sur l'anthracène et la durée de vie de son état triplet doit diminuer plus fortement que celle de l'anthracène.

Ce dernier résultat n'est pas en contradiction avec l'hypothèse d'une annihilation mixte proposée par Parker et Hatchard [IV,2] soit avec ce même mélange, soit avec le couple anthracène-naphtacène. Dans ce dernier cas, de l'étude avec la concentration en naphtacène des variations d'intensité de la FR sensibilisée de l'accepteur, Parker [IV,9] conclut que l'annihilation se produit après le transfert $^3D \rightarrow {}^3A$. Cette intensité croît d'abord, passe par un maximum et décroît ensuite, quand on augmente la concentration en naphtacène. Parker explique la décroissance à partir de l'extinction par les molécules de naphtacène de l'énergie électronique des triplets d'anthracène; il en résulterait une diminution de la probabilité de l'annihilation mixte qui est proportionnelle à la concentration en triplets donneurs.

Mais cette désactivation se traduirait aussi bien par une diminution de l'annihilation entre triplets du donneur que par une diminution de l'annihilation mixte.

Ainsi donc, cet effet de la concentration ne permet pas d'exclure le mécanisme ci-dessous :

$$^3D + {}^3D \longrightarrow {}^1D + D$$

suivi de $$^1D + A \longrightarrow {}^1A + D$$

pour les FR sensibilisées du naphtacène dans l'anthracène et de l'anthracène dans le phénanthrène.

On peut donc conclure que l'émission de FR sensibilisée de l'accepteur dont le niveau singulet excité a une énergie plus faible que le niveau singulet excité du donneur, n'apparaît que quand le donneur peut donner sa FR et que la FR de l'accepteur résulte d'un transfert $^1D \rightarrow {}^1A$ à partir du niveau singulet excité du donneur vers la molécule d'accepteur à l'état fondamental.

CONCLUSION GENERALE SUR LA FR SENSIBILISEE

En résumé, quels que soient les transferts invoqués, on n'observe la FR d'un accepteur, non excité directement, que si dans les mêmes conditions d'excitation avec la solution de donneur seul, on peut observer sa FR (Tableau IV,4).

Mais la transition $^1D \rightarrow {}^1A$ suppose qu'au préalable s'est produite l'annihilation de l'énergie électronique de triplets de deux molécules du donneur et par conséquent on peut conclure que dans tous les cas, l'origine de la FR, sensibilisée ou non, est liée à l'annihilation des triplets des deux molécules du donneur.

Une seule exception, les couples colorants-3.4 BP où, quoique le colorant puisse émettre sa FR, on ne peut invoquer les transferts $^1D \rightarrow {}^1A$ pour expliquer la FR du 3-4 BP. Ici les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ sont indispensables mais la concentration en ^3A reste insuffisante pour que le seul mécanisme $^3A + {}^3A \rightarrow {}^1A + A$ soit à l'origine de la FR de l'accepteur. Nous avons vu que ces quelques triplets ^3A sont efficaces parce qu'ils interviennent dans l'annihilation mixte $^3D + {}^3A$.

Tableau IV, 4

_ TABLEAU RECAPITULATIF _

DONNEUR			ACCEPTEUR			TRANSFERTS			FR
CARBURE	E_T (cm^{-1})	E_S^*(cm^{-1})	CARBURE	E_T(cm^{-1})	E_S^*(cm^{-1})	$^3D \rightarrow {}^1A$	$^3D \rightarrow {}^3A$	$^1D \rightarrow {}^1A$	
BENZENE	24900	38090	CHRYSENE	20060	27730	+	+	–	non
	24900	38090	PYRENE	17030	26870	+	+	–	non
	24900	38090	PHENANTHRENE	21600	28980	+	+	–	non
	24900	38090	FLUORESCEINE	15260	20260	+	+	–	non
BENZOPHENONE	24200	26000	CORONENE	19430	23470	+	+	–	non
BENZOPHENONE	24200	26000	NAPHTACENE	10000	21200	+	+	–	non
DIPHENYL	22800	34000	NAPHTACENE	10000	21200	+	+	–	non
PYRAZINE	26560	36800	ANTHRACENE	14700	26245	+	+	–	non
NAPHTYLMETHYLCETONE	20775	27200	FLUORESCEINE	15260	20260	+	+	–	non
BENZOPHENONE	24200	26000	NAPHTALENE	21300	31750	–	+	–	non
PHENANTHRENE	21600	28980	NAPHTALENE	21300	31750	–	+	–	non
FLUORESCEINE	15260	20260	3_4 BENZO-PYRENE	14670	24805	–	+	–	oui
AURAMINE	17630	21310		14670	24805	–	+	–	oui
EOSINE	15000	18290		14670	24805	–	+	–	oui
RHODAMINE	14470	17400		14670	24805	–	–	–	non
NAPHTALENE	21300	31750	ANTHRACENE	14700	26245	–	+	+	oui
PHENANTHRENE	21600	28980		14700	26245	–	+	+	oui
CHRYSENE	20060	27730		14700	26245	–	+	+	oui
PYRENE	17030	26870		14700	26245	–	+	+	oui
ANTHRACENE	14700	26245	NAPHTACENE	10000	21200	–	+	+	oui
NAPHTALENE	21300	31750	CHRYSENE	20060	27730	–	+	+	oui
NAPHTALENE	21300	31750	PYRENE	17030	26870	–	+	+	oui
PHENANTHRENE	21600	28980	FLUORESCEINE	15260	20260	–	+	+	oui
CHRYSENE	20060	27730	FLUORESCEINE	15260	20260	–	+	+	oui
	20060	27730	EOSINE	15000	18290	–	+	+	oui
	20060	27730	RHODAMINE	14470	17400	–	+	+	oui
NAPHTALENE	21300	31750	TRIPHENYLENE	23800	29120	–	–	+	non

+ le transfert est possible

– le transfert n'est pas possible

CHAPITRE V

LES LUMINESCENCES DES SOLUTIONS ETENDUES DE PYRENE ET LE MECANISME DE LA FLUORESCENCE RETARDEE

V-1 INTRODUCTION

Avec une solution de pyrène dans l'huile de paraffine ($C = 5.10^{-3}$ ML^{-1}) Kasper [V,1] a obtenu deux bandes de fluorescence, l'une violette centrée sur 390 nm, l'autre bleue, centrée sur 480 nm et dont les intensités relatives variaient avec la température.

La première fut attribuée au monomère et la seconde au dimère, mais comme aux concentrations élevées où la bande bleue est intense; on n'observe pas de nouvelles bandes d'absorption. Förster [V,2] introduisit la notion d'excimère, association fugace d'une molécule excitée dans l'état singulet et d'une molécule dans l'état fondamental. La durée de vie de l'excimère diffère peu de celle du monomère excité; le couplage se traduit, par un éclatement en deux niveaux symétriques du niveau électronique du monomère, l'émission à partir du niveau le plus bas est donc plus "rouge" pour l'excimère que pour le monomère. Dans le cristal où les molécules sont groupées par paires avec leurs plans parallèles, distants de 3,5 Å, on obtient uniquement la fluorescence de l'excimère [V,3].

Si on analyse les émissions d'une solution alcoolique vitreuse rigidifiée de concentration ($c = 3.10^{-3}$ ML^{-1}) excitée par la raie 366 nm du Hg on observe :

1 - deux fluorescences rapides, celle du monomère et celle de l'excimère;
2 - deux fluorescences retardées de même composition spectrale que les précédentes;
3 - la phosphorescence $T \longrightarrow S$, analogue à celle des solutions étendues, donc caractéristique du monomère. Le couplage des faibles moments de transition relatifs à la transition interdite $T \longrightarrow S$ ne ferait apparaître dans le dimère excité qu'un faible dédoublement des niveaux et donc qu'une faible différence de fréquence avec le monomère Förster [V,2] .

A travers un phosphoroscope de type Becquerel, on observe seulement les fluorescences retardées et l'émission $T \longrightarrow S$.

Pour expliquer la coexistence de deux FR, Parker et Hatchard [V,4] et Birks [V,5], qui se sont attachés à l'étude des solutions fluides ont supposé qu'après la rencontre de deux molécules portées dans l'état triplet, il se formait un dimère dans un état singulet excité ou excimère, possédant un excès d'énergie vibrationnelle :

$$ {}^3A + {}^3A \longrightarrow ({}_A{}^1A)^* $$

Une fois dissipé cet excédent d'énergie par chocs avec les molécules de solvant, on peut envisager :

- soit que cet excimère est stable; sa désactivation serait à l'origine de la FR bleue spécifique de l'excimère :

$$ (A\,{}^1A) \longrightarrow A + A + h\nu', $$

- soit que cet excimère est instable : il est dissocié avant sa désactivation qui s'accompagne de la FR violette spécifique du monomère :

$$ (A\,{}^1A) \longrightarrow {}^1A + A $$

et $$ {}^1A \longrightarrow A + h\nu \ , $$

C'est pour vérifier cette hypothèse de l'existence d'un dimère transitoire excité que nous avons étendu l'étude des FR des solutions de pyrène à d'autres domaines de température et que nous avons opéré avec des solvants, des concentrations et des excitations différentes.

V,2 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR UNE SOLUTION ALCOOLIQUE [V,6]

Si la solution alcoolique est rigidifée à -196°C, on observe seulement une FR bleue (480 nm) de très faible intensité. Dans notre hypothèse sur le mécanisme de la FR dans les solutions vitreuses rigidifiées, c'est uniquement dans les "paires" de molécules qu'on peut obtenir l'annihilation de deux triplets et donc observer la FR. Mais cette proximité des deux molécules est aussi la condition favorable pour que,après annihilation des deux triplets, la molécule portée dans l'état singulet puisse partager son énergie d'excitation avec l'autre molécule de la paire, retombée dans l'état fondamental; en conséquence l'émission retardée sera celle de l'excimère.

Quand la température s'élève (Fig.V,1), il apparaît une faible fluorescence violette (390 nm) dont l'intensité augmente lentement jusqu'à -150°C puis plus rapidement pour atteindre son maximum vers -125°C. A cette température, l'intensité de la fluorescence violette peut être évaluée à environ 400 fois celle de la fluorescence bleue à -196°C. la fluorescence bleue dont l'intensité, très faible, reste sensiblement constante et qu'on peut observer jusqu'à -150°C, disparaît alors sous l'extrémité visible de la bande ultra-violette.

Variations avec la température des I directes et retardées du pyrène dans l'éthanol

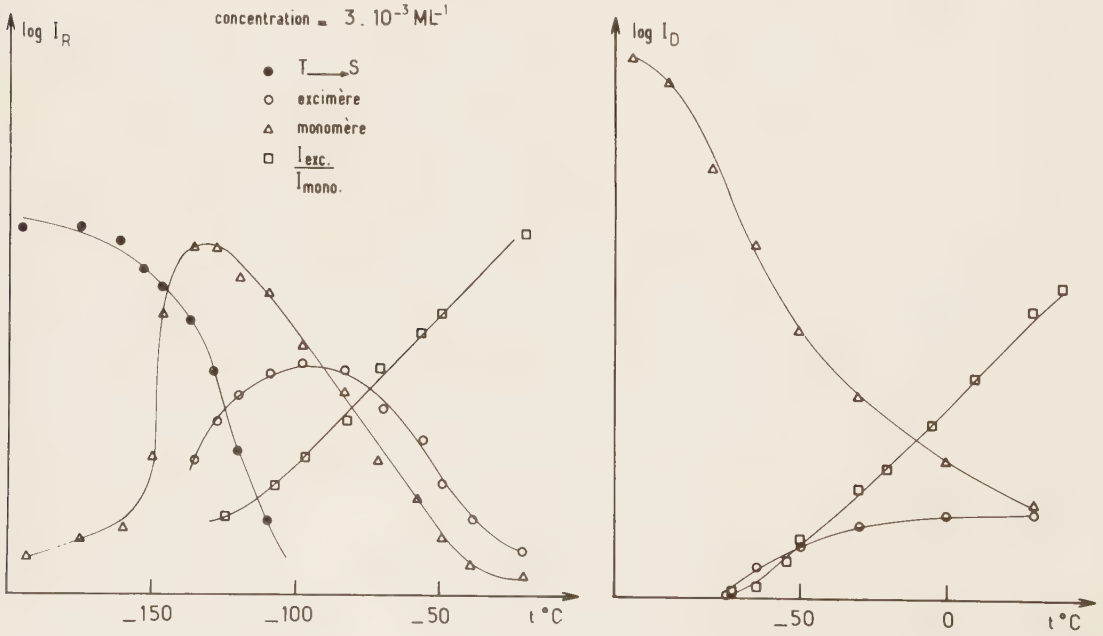


Figure V,1

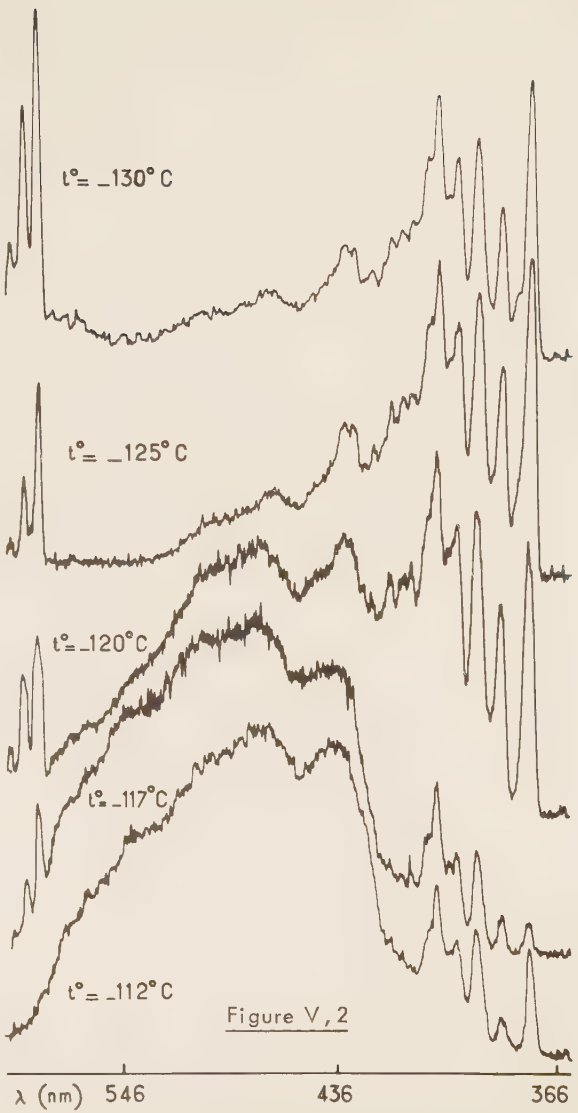


Figure V, 2

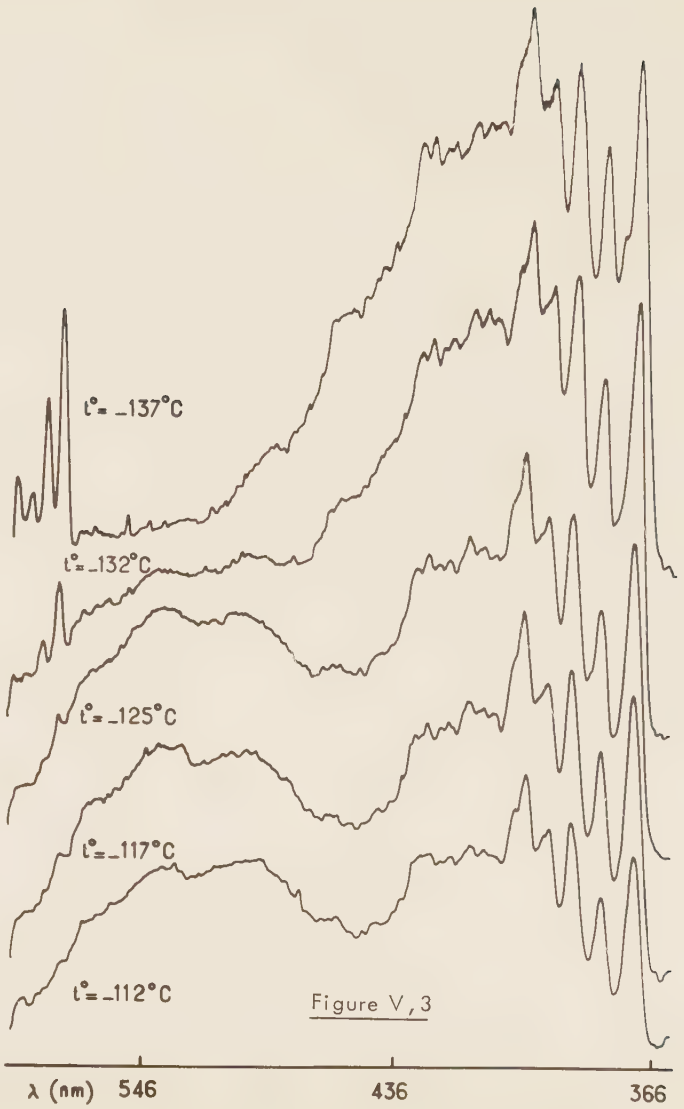


Figure V, 3

Si la solution n'est pas dégazée, ces émissions retardées ne persistent guère au dessus de -125°C : l'intensité de la FR violette et celle de la T ⟶ S diminuent très rapidement pour disparaître vers -107°C. Par contre, la FR bleue réapparaît, son intensité croît, passe par un maximum et décroît aussi très rapidement pour disparaître également à -107°C (Fig. V,2).

Si on opère avec une solution de concentration plus élevée ($5.10^{-2} ML^{-1}$ par exemple) (Fig. V,3), les intensités des trois émissions évoluent de la même façon quand la température s'élève au dessus de -125°C quoique la température du maximum de la FR de l'excimère soit légèrement plus basse (-115°C au lieu de -110°C). On remarque en même temps une variation des intensités relatives des maximums des FR du monomère et de l'excimère. A cette concentration élevée, les intensités des maximums des deux FR ont à peu près la même valeur, alors qu'avec une concentration plus faible ($3.10^{-3} ML^{-1}$) nous avions trouvé que l'intensité maximum de l'excimère est 10 fois moins forte que celle du monomère. (Fig.V,4).

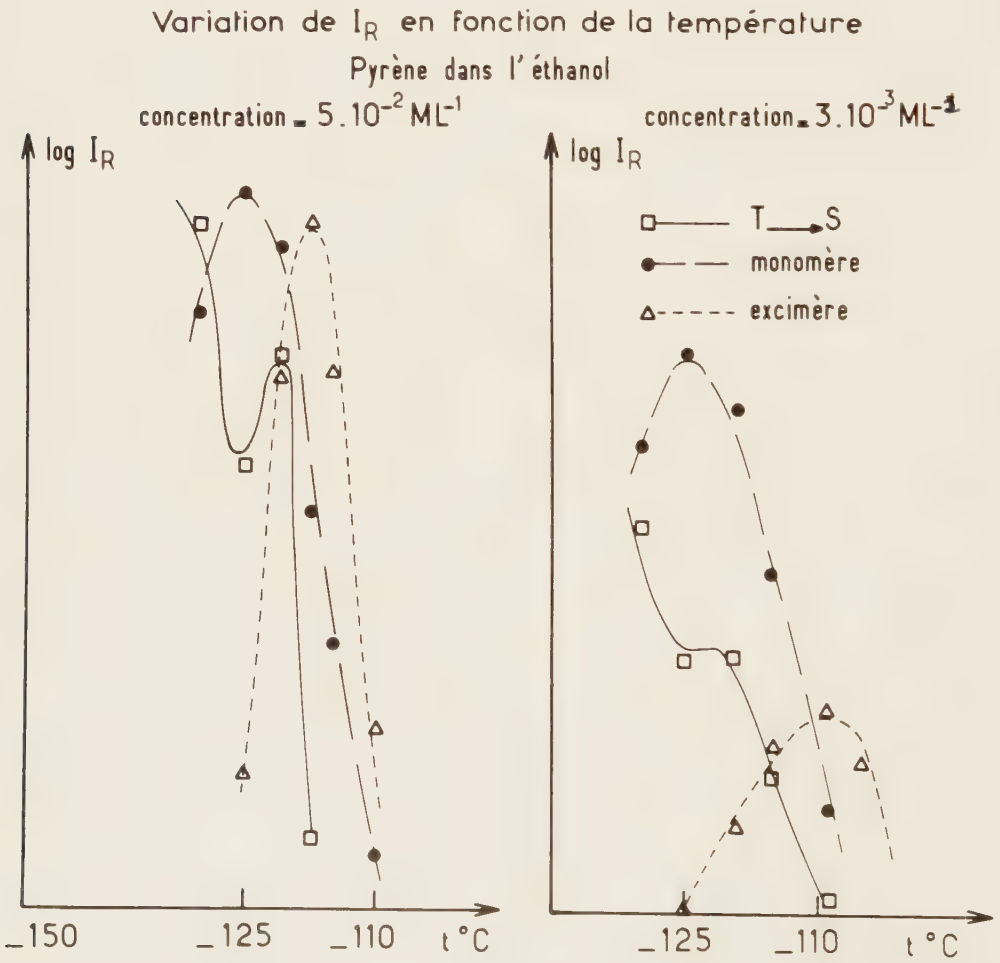


Figure V,4

Si la solution est dégazée, ces émissions peuvent être observéesjusqu'à la température ordinaire. Au dessous de -107°C, leurs variations avec la température sont identiques à celles enregistrées dans le cas de la solution non dégazée (Fig.V,1), le maximum de la FR de l'excimère étant simplement décalé d'environ 10 degrés vers les hautes températures. A partir de -20°C, seule la FR bleue de l'excimère est encore suffisamment intense pour qu'on puisse mesurer ses variations d'intensité. Effectivement Parker et Hatchard [V,4] ont trouvé qu'à 25°C, l'intensité de la FR bleue est 20 plus forte que celle du monomère.

V-3 ESSAI D'INTERPRETATION

Nous avons rappelé qu'aux températures inférieures à -150°C, où l'alcool étant donc rigidifié, la FR ne pouvait s'expliquer que par la présence de "paires" de molécules formées au moment de la rigidification. Dans le cristal, où les molécules vont par deux avec leurs plans parallèles et distants de moins de 3,5 Å, l'annihilation des triplets des molécules d'une même paire se traduit toujours par l'émission de la bande de l'excimère. Si ces conditions, parallélisme et distance minimum, ne sont pas remplies, mais si les molécules d'une même paire sont suffisamment rapprochées, et c'est le cas pour certaines paires dans les solutions rigidifiées, l'annihilation triplet-triplet peut encore se produire. La molécule portée dans l'état singulet excité émet la fluorescence du monomère; c'est ce que nous avons observé avec la plupart des carbures aromatiques. Ici, dans la solution de pyrène, la contribution de ces paires à l'émission est négligeable à -196°C.

Si on élève la température, à partir de -185°C, la FR du monomère apparaît et son intensité augmente lentement. Au contraire, la faible intensité de la FR de l'excimère ne varie pas et cette émission finit par disparaître sous l'extrémité de plus grande longueur d'onde du spectre du monomère.

A partir de -150°C et jusqu'à -125°C, nous retrouvons la "flambée" de la FR que nous désignons sous le nom "d'effet Muel". Dans le solvant devenu pâteux, les rencontres de deux molécules dans l'état triplet deviennent plus fréquentes. Au cours de ces rencontres, les conditions requises pour la formation d'excimères n'étant que rarement réalisées, c'est l'émission retardée du monomère que l'on observe exclusivement, d'où le mécanisme que nous proposons :

$$^3A + {}^3A \longrightarrow {}^1A + A$$

$$\text{suivi de : } {}^1A \longrightarrow A + h\nu$$

Au delà de -125°C, dans le solvant devenu fluide, nous avons vu que la FR du monomère diminuait rapidement tandis qu'apparaîssait la FR de l'excimère. L'intensité de cette dernière émission augmentait, atteignait son maximum vers -100°C et diminuait ensuite rapidement.

On doit rendre compte de ces variations des intensités des émissions retardées dans les solutions fluides en partant du même phénomène initial que celui que nous avons invoqué dans le cas des solutions rigides ou pâteuses (c'est-à-dire entre -150°C et -125°C), à savoir qu'à la suite de la rencontre de deux triplets, l'une des molécules passe dans l'état singulet excité, l'autre revient dans l'état fondamental.

Dans les solutions fluides et suffisamment concentrées, toute molécule dans l'état singulet rencontre un certain nombre de molécules dans l'état fondamental avant de se désactiver.

Mais le résultat de sa désactivation radiative (fluorescence du monomère ou de l'excimère) ne dépend pas de la façon dont elle a été portée dans cet état mais uniquement du nombre de "chocs" avec une molécule dans l'état fondamental. Si elle y a été amenée par absorption $S^* \leftarrow S$, les deux émissions possibles, monomère et excimère, sont de courte durée, si elle y a été

amenée par annihilation T — T, nous aurons deux émissions de même composition spectrale mais retardées.

Pour une température déterminée, on doit trouver le même rapport des intensités des émissions du monomère et de l'excimère, qu'il s'agisse des fluorescences directes ou des fluorescences retardées. Dans les solutions alcooliques, on ne peut mesurer simultanément ces rapports dans un même intervalle de températures (il faut opérer à basse température pour avoir des FR mesurables). Nous avons donc mesuré les intensités des FR dans l'intervalle -125°C, -70°C et les intensités des fluorescences directes dans l'intervalle -90°C, + 20°C. Les courbes log $\frac{I_E}{I_M}$ en fonction de la température se réduisent à deux droites de pentes comparables (0,66 pour les émissions directes et 0,61 pour les émissions retardées)si on porte en abcisses, non plus T mais 1/T (Fig. V,5).

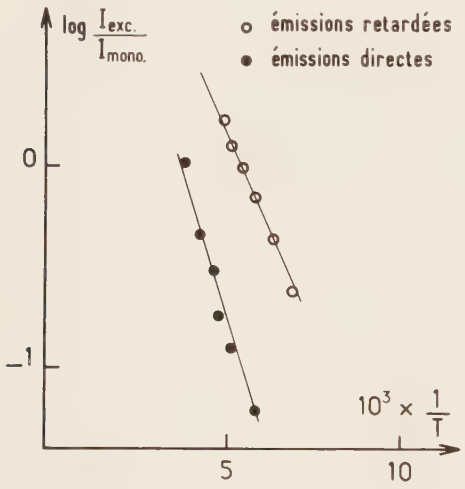


Figure V,5

On en conclut que lorsque la température varie, les intensités relatives de l'excimère et du monomère sont affectées de la même façon,qu'il s'agisse de fluorescence directe ou de fluorescence retardée. Comme l'intensité de la fluorescence directe de l'excimère est proportionnelle au nombre de monomères portés dans l'état singulet excité, on en déduit que l'intensité de la FR de l'excimère est proportionnelle au nombre de singulets excités retardés obtenus par annihilation de deux triplets. Il est donc inutile d'imaginer une espèce transitoire excitée intéressant deux molécules.

Dans le cas de la fluorescence bleue directe, obtenue par excitation $S^* \leftarrow S$, une grande fluidité est nécessaire pour allonger le trajet de la molécule excitée ^1A pendant sa durée de vie et obtenir ainsi l'émission de l'excimère à la suite d'une rencontre avec une molécule dans l'état fondamental.

Dans le cas de la FR au contraire, comme lorsque l'annihilation des triplets s'est produite, les molécules ^1A et A sont au contact, la formation de l'excimère (A^1A) peut être envisagée avec une grande probabilité, même si la viscosité est encore élevée. Les molécules ^1A et A étant en effet suffisamment rapprochées, il suffit d'amener au parallélisme leurs plans moléculaires.

On voit donc qu'une fois les singulets retardés obtenus, si le milieu est suffisamment visqueux, la FR de l'excimère se trouve favorisée par rapport à la FR du monomère, ou encore que pour une même concentration de singulets excités la FR de l'excimère est plus probable que sa fluorescence directe.

V-4 ETUDE CRITIQUE DES RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES AUTEURS

On trouve dans la littérature deux études importantes de la variation avec la température des FR du monomère et de l'excimère du pyrène : l'une due à Parker et Hatchard [V,4], l'autre à Birks, Srinivasan et Mc Glynn [V,7].

On peut ainsi résumer les hypothèses de Parker sur le mécanisme des FR aux différentes températures.

A - 196°C, deux mécanismes peuvent être envisagés :

- un transport par diffusion qui en définitive conduit à une distribution des triplets différente d'une distribution au hasard; l'annihilation se produisant à des distances de l'ordre de 30 Å - Un tel mécanisme peut provoquer la FR du monomère.

- l'annihilation de triplets dont les distances sont inférieures à 30 Å, lorsque, par rotation, les plans moléculaires sont devenus parallèles. Ce mécanisme conduirait également à la FR du monomère.

C'est pourquoi, puisqu'à -196°C, c'est la FR de l'excimère qui prédomine, nous maintenons notre hypothèse de paires de molécules, la plupart avec leurs plans parallèles quand il s'agit du pyrène. Les annihilations à distance sont peu probables car les études des transferts d'énergie électronique montrent que dans le cas des triplets, il ne peut s'agir que de mécanismes d'échange.

Parker a également étudié les variations de la FR lorsqu'il refroidit la solution alcoolique de + 60°C à -100°C. Il s'agit donc de solutions fluides et on reste en dehors du domaine de l'effet Muel. Nous avons, au début de ce chapitre rappelé le mécanisme avancé par Parker : la formation d'un dimère excité par collision de deux triplets et suivant la température et la viscosité, désactivation de deux façons différentes conduisant aux deux émissions retardées du dimère et du monomère suivant que la désactivation précède ou suit la dissociation.

Puisque la FR du dimère augmente avec la température, il faut admettre que, lorsque la température s'élève, la désactivation radiative de l'excimère, l'emporte sur la dissociation.

Nous avons admis au contraire, qu'à toutes les températures, après collision et annihilation, il existe des molécules de monomère portées dans l'état singulet excité; certaines, au contact d'une molécule quelconque dans l'état fondamental, peuvent former un excimère qui en se désactivant émet la FR bleue.

Ainsi, tandis que Parker suppose que, au fur et à mesure que la température s'élève, il s'établit une concentration plus élevée en espèce transitoire métastable, nous admettons simplement que par analogie avec la fluorescence directe, la probabilité de rencontres des singulets retardés et des molécules à l'état fondamental augmente avec la température.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Birks et coll.est plus délicate parce que ces auteurs ont utilisé un solvant, le propylène glycol, beaucoup plus visqueux que l'éthanol. Cependant l'allure générale de leurs courbes expérimentales (Fig. V,6) est comparable à celles que nous avons obtenues avec les solutions alcooliques, si on déplace de 100°C environ l'échelle des températures.

En particulier, ils vérifient que dans le domaine des températures où les variations d'intensité des deux FR sont les plus rapides et se font en sens inverse -35°, + 30°C (ce qui correspond à l'intervalle -125°, -75°C pour l'éthanol), elles suivent celles des fluorescences directes. On y relève également un important effet Muel pour le monomère entre -60°C et -20°C, mais ces auteurs n'ont pas proposé d'explication pour cette "flambée".

Variations avec la température des I directes et retardées du pyrène dans le propylène glycol d'après J. B. BIRKS, B.N. SRINIVASAN, S.P. McGLYNN..

concentration = $1,5.10^{-2} ML^{-1}$

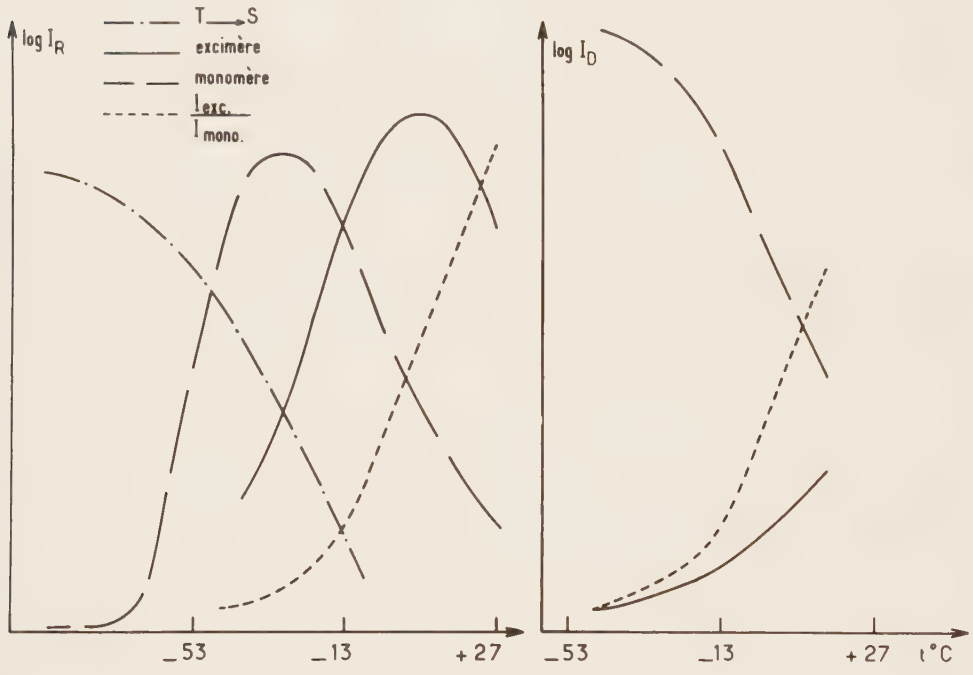


Figure V,6

B. Stevens et I.Ban [V,8] qui ont obtenu avec des solutions dans l'éthanol des courbes expérimentales semblables aux nôtres, envisagent comme Birks et coll. des mécanismes intermédiaires et introduisent, pour une étude quantitative, de nombreux paramètres dont les valeurs sont loin d'être connues.

Nous avons trouvé dans ces deux études expérimentales, la confirmation d'un parallélisme des variations d'intensités des fluorescences directes et retardées. Rappelons que nous avons justifié ce résultat par un mécanisme valable dans tout le domaine de températures, à savoir la formation, par annihilation de deux triplets, de singulets retardés, ayant les mêmes possibilités de rencontre de molécules dans l'état fondamental que les singulets obtenus directement.

V-5 FR SENSIBILISEE DE L'IMPURETE

Notre hypothèse se trouve confirmée également par nos études de l'émission retardée de certaines solutions où en plus du soluté principal, on trouve des impuretés comme l'anthracène dans le phénanthrène, ou à la fois, le pyrène et l'anthracène dans le naphtalène.

Nous avons vu que dans le cas des solutions de pyrène on n'observe l'émission de l'excimère que si la fluidité est suffisante. De la même façon, il faut que la température soit suffisamment élevée pour qu'on observe la FR sensibilisée des impuretés avec les mélanges ci-dessus. Toutes ces émissions retardées "secondaires", celle de l'excimère ou

celle de l'impureté, varient dans le même sens en fonction de la température. Quand, la température s'élevant, la FR du composé principal, c'est-à-dire celle du monomère dans le cas du pyrène ou celles du naphtalène ou du phénanthrène, a atteint son maximum d'intensité, on voit ensuite apparaître, croître, passer par un maximum et disparaître en même temps, les FR de l'excimère ou de l'impureté; dans ce dernier cas, c'est la FR "secondaire" la plus "rouge" qui disparaît la dernière (Fig. V,7).

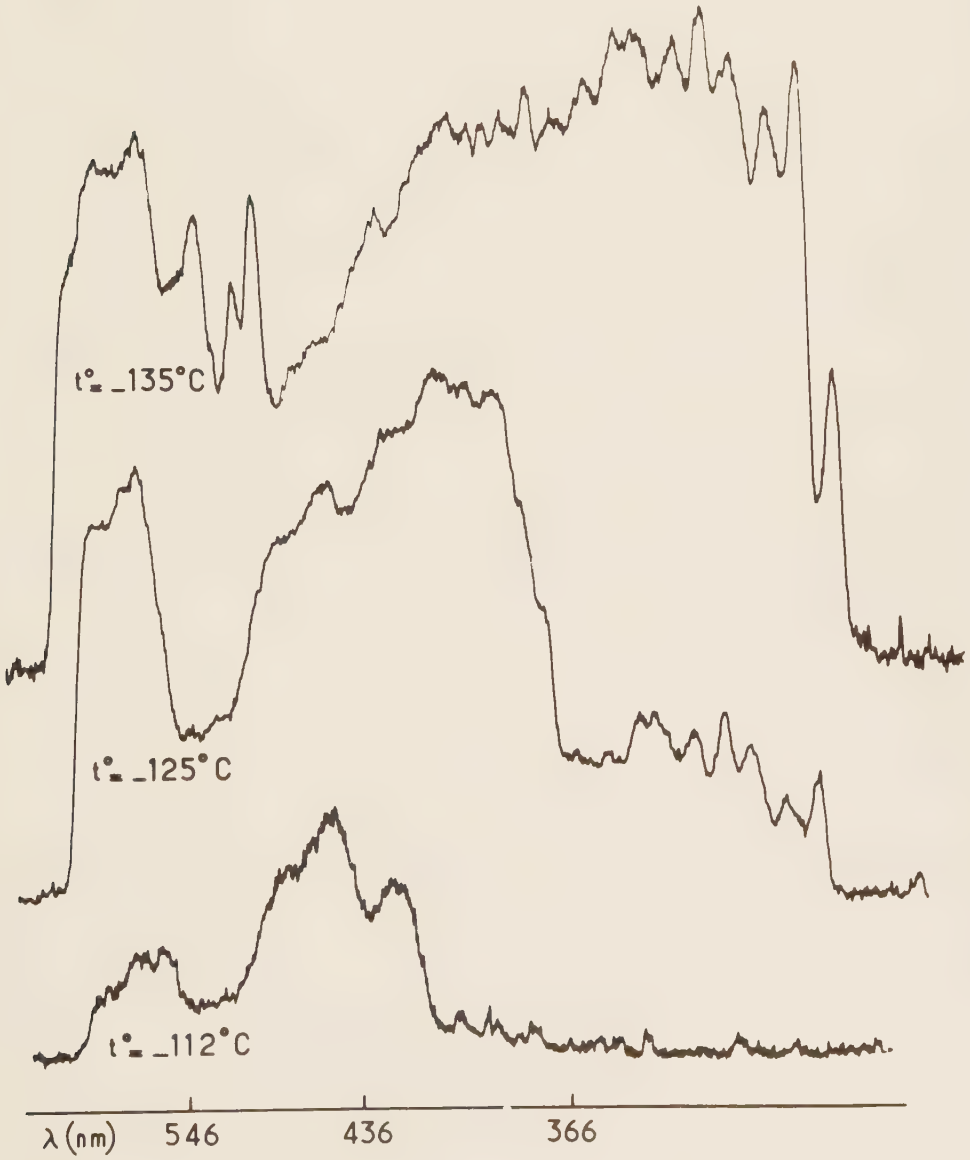


Figure V,7

Si maintenant on opère avec des solutions dégazées, on peut prolonger les mesures aux températures plus élevées (jusqu'à + 25°C). Mais alors on observe uniquement, soit la FR de l'excimère dans le cas des solutions de pyrène, soit la FR de l'impureté dans le cas des carbures impurs.

Nous avons indiqué au chapitre III, que dans le cas des solutions de chrysène dopé avec de l'anthracène, nous obtenons la même durée de vie qu'il s'agisse de la FR du chrysène ou de la FR sensibilisée de l'anthracène. Dans le cas du pyrène, nous avons vérifié que les durées de vie des FR du monomère et de l'excimère étaient égales.

Posons, que dans les deux cas, les rencontres des molécules à l'état triplet du soluté principal entrainent la formation de singulets excités retardés. La température augmentant, la probabilité de transfert de cette énergie électronique vers une molécule d'impureté à l'état fondamental augmente; il s'agit de transferts par résonance qui peuvent se produire à des distances supérieures aux dimensions moléculaires.

Dans le cas des solutions de pyrène, le "choc", au sens large du terme, d'un singulet retardé avec une molécule dans l'état fondamental est plus probable qu'avec une molécule d'impureté (mais pour qu'il y ait formation de l'excimère, il faut que les deux molécules viennent au contact).

Ainsi aux températures élevées, soit par transfert à l'impureté, soit par formation d'un excimère, la désactivation des singulets retardés devient plus probable que l'émission radiative du monomère et en conséquence, l'intensité de ces émissions retardées "secondaires" (excimère ou impureté) peut l'emporter sur celle du monomère.

Ainsi le mécanisme faisant intervenir la formation préalable d'un excimère doublement excité, n'est pas nécessaire pour expliquer tant la FR du monomère, que celle de l'excimère ou celle de l'impureté, le mécanisme que nous avons avancé, à savoir la formation de singulets retardés et les "chocs" moléculaires, rendant compte des mesures de durée de vie et de la variation des FR "secondaires" avec la température.

En conclusion, on peut donc expliquer simplement toutes les émissions retardées par le mécanisme :

$$^3A + {}^3A \longrightarrow {}^1A + A$$

suivi des trois possibilités suivantes :

$$^1A \longrightarrow A + h\nu \qquad \text{(FR du monomère)}$$

$$^1A \xrightarrow{+A} (A\ {}^1A) \longrightarrow A + A + h\nu' \qquad \text{(FR de l'excimère)}$$

$$^1A \xrightarrow{+\,Imp} {}^1Imp + A$$

$$^1Imp \longrightarrow Imp + h\nu_I \qquad \text{(FR de l'impureté)}$$

CHAPITRE VI

LES LUMINESCENCES DU PYRENE: SOLUTIONS CONCENTREES ET CRISTAUX

L'étude de la luminescence du pyrène présente un double intérêt : d'une part, nous avons vu au chapître V, qu'on peut obtenir les fluorescences directe et retardée de l'excimère dans des solutions relativement étendues; d'autre part, c'est seulement la fluorescence de l'excimère qu'on observe dans les cristaux de pyrène. Dans le cristal, en effet, toutes les molécules groupées par deux avec leurs plans parallèles,préfigurent la structure de l'excimère, ce qui laisse prévoir la possibilité d'associations aussi étroites dans l'état fondamental.

C'est pourquoi de nombreux auteurs ont cherché dans l'étude des fluorescences directes et retardées des solutions de pyrène,des arguments en faveur de la formation de dimères ou autres polymères stables dans l'état fondamental. Nous reviendrons sur leurs hypothèses lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

VI,A LUMINESCENCE DES SOLUTIONS CONCENTREES DE PYRENE

Rappelons que dans la luminescence des solutions relativement étendues de pyrène dans l'alcool ($C < 10^{-3} ML^{-1}$), en plus de la fluorescence violette du monomère, on obtient aussi bien avec les solutions fluides qu'à la température de l'azote liquide, en fluorescence directe comme en fluorescence retardée, une large bande non structurée,située dans le bleu ($\lambda \sim 480$ nm ou 20 700 cm^{-1}).

Si maintenant on part d'une solution alcoolique dont la concentration est supérieure à $10^{-3} ML^{-1}$, en FR, la bande bleue apparaît avec une forte intensité mais elle est accompagnée du côté des grandes longueurs d'onde de deux nouvelles larges bandes.

La FR d'une solution cyclohexanique concentrée présente la même répartition spectrale que la solution alcoolique, mais l'intensité relative de ces trois bandes peut varier, non seulement lorsqu'on change la température mais encore si on modifie la concentration, le mode de refroidissement, l'intensité et la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Par contre, avec certains solvants cristallisés (comme les carbures linéaires saturés) ou vitreux (mélange MCP-MCH par exemple) la FR reste très faible et son spectre n'est pas modifié lorsque la température varie.

Pour essayer d'interprêter le comportement du pyrène dans ces solutions concentrées nous avons d'abord entrepris une étude systématique des luminescences rapides et retardées de ces solutions en faisant varier la température, la concentration et l'excitation.

VI,A-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme source excitatrice nous avons d'abord utilisé un arc au xénon de 450 W, filtré par un monochromateur à optique de quartz [VI,1]. Mais les compositions spectrales des différentes émissions quand le centre de la bande passante du monochromateur varie de 310 à 420 nm, peuvent se ramener à deux types que l'on peut également obtenir en utilisant respectivement les ra-

diations 313 et 366 nm de la lampe à vapeur de Hg; c'est pourquoi dans la plupart des cas nous avons éclairé le monochromateur avec un arc au mercure SP 500.

Pour abaisser la température des solutions, nous avons opéré soit par trempe, soit par refroidissement progressif. La trempe s'obtient en projetant quelques gouttes de solution dans la cavité du porte-échantillon préalablement porté à la température de l'azote liquide. Pour réaliser un refroidissement lent, le porte-échantillon rempli à température ordinaire est immergé lentement(pendant 3 minutes environ) dans l'azote liquide.

Tous les échantillons de pyrène utilisés ont été purifiés par fusion de zônes pour éliminer l'anthracène toujours présent quelle que soit l'origine des produits.

Trois classes de solvant seront successivement utilisées : les alcanes normaux (pentane, hexane, heptane), l'éthanol et le cyclohexane.

A/ - LUMINESCENCES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

1 - Emissions rapides

a) - Alcanes-n

La composition spectrale de la fluorescence reste la même que l'on excite les solutions par 313 ou 366 nm. Le spectre, très finement structuré, débute à 380 nm et s'étend vers le visible; comme dans le cas des solutions étendues, nous l'attribuons à la molécule isolée de pyrène. Suivant l'alcane-n utilisé, les intensités relatives et la finesse des raies peuvent varier.

Pour les concentrations supérieures à $5.10^{-4} ML^{-1}$, on voit apparaître avec une faible intensité, au delà du spectre du monomère, du côté des grandes longueurs d'onde, la bande large non structurée caractéristique de l'excimère. Le maximum très aplati se situe en 21 750 cm^{-1} dans l'heptane, 21 700 cm^{-1} avec l'hexane et 21 500 cm^{-1} dans le pentane (Fig. VI, 1). Dans ce dernier solvant, on observe une amorce de structure du côté rouge de cette large bande, avec deux épaulements en 19 900 et 18 600 cm^{-1}. Dans tous les cas, on augmente l'intensité de cette faible bande bleue et de ses épaulements en trempant la solution et en excitant par 313 nm.

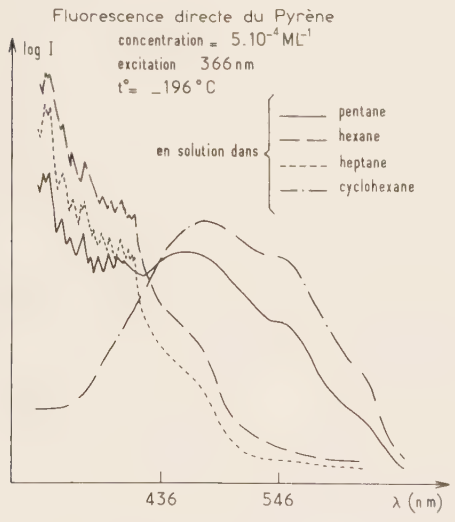


Figure VI, 1

b/ - Ethanol

Quelle que soit l'excitation, si la concentration est inférieure à $5.10^{-5} ML^{-1}$, seule l'émission du monomère apparaît. Quoique les bandes soient plus larges qu'avec les alcanes normaux, la structure vibrationnelle est encore très nette. Pour des concentrations supérieures à $5.10^{-5} ML^{-1}$ mais inférieures à $5.10^{-3} ML^{-1}$, quels que soient le mode de refroidissement et la fréquence de la raie excitatrice, les deux émissions, bleue (20 700 cm^{-1}) et violette (26 870 cm^{-1}), apparaissent simultanément.

c/ - Cyclohexane

Si la concentration est inférieure à $10^{-5} ML^{-1}$, la fluorescence directe est comparable à celle obtenue avec la solution alcoolique de même concentration, c'est-à-dire qu'elle

se limite à l'émission violette. Elle paraît avec une intensité plus grande si le refroidissement est lent. Quelque soit le mode de refroidissement utilisé, c'est encore l'excitation par 313 nm qui est la plus efficace.

Avec des concentrations plus élevées comprises entre 10^{-5} et $10^{-4}ML^{-1}$ à -196°C, il apparaît également une large bande située dans le bleu-vert avec le maximum principal en 21 000 cm^{-1} et un très faible épaulement en 19 700 cm^{-1}; on peut noter que cette émission est décalée de 300 cm^{-1} vers le bleu par rapport à celle des solutions alcooliques. (Fig.VI,2).

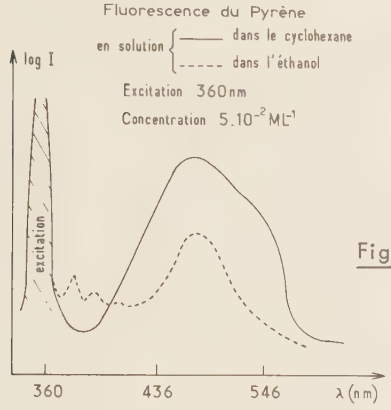


Figure VI,2

L'excitation par 313 nm avantage la bande violette et l'épaulement dans le vert de la bande bleue alors que l'excitation par 366 nm avantage la bande bleue (Fig. VI,3).

Quand la concentration est supérieure à $10^{-4}ML^{-1}$ l'émission violette disparaît.

En résumé, en ce qui concerne les fluorescences directes à -196°C, pour la plupart des solvants, on peut en augmentant suffisamment la concentration, obtenir, outre la fluorescence violette du monomère, une fluorescence bleue verte, dont le maximum principal coïncide avec la bande bleue de l'excimère des solutions étendues, mais accompagnée du côté des grandes longueurs d'onde par des épaulements dont la structure apparaît d'autant plus nettement que l'intensité de la bande bleue est plus faible.

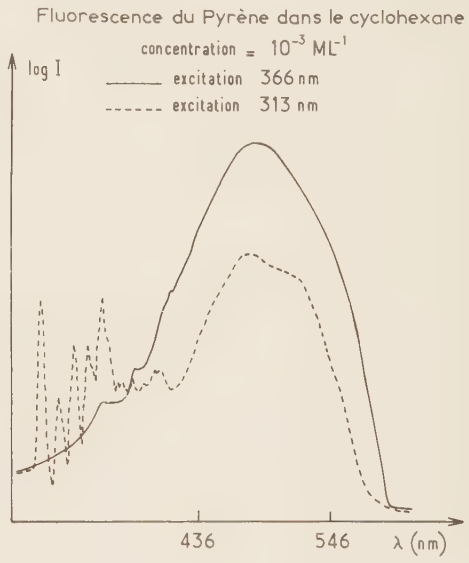


Figure VI,3

2 - Emissions retardées

Avec les alcanes, seule apparaît, intense et très structurée, la phosphorescence T→S de la molécule de pyrène; les bandes les plus fines sont obtenues avec l'heptane. Ce n'est qu'avec les solutions saturées ($C \sim 5.10^{-4}ML^{-1}$) qu'apparaît la FR bleue verte, mais son intensité reste très faible.

Avec l'éthanol faiblement concentré en pyrène, on observe la FR violette du monomère et si la concentration est supérieure à $10^{-4}ML^{-1}$ la FR bleue de l'excimère. Ces résultats ont été rapportés avec plus de détails au chapitre V.

Dans le cas du cyclohexane, à -196°C, il faut opérer aux très faibles concentrations pour obtenir, outre la phosphorescence T→S, la FR du monomère. Avec des solutions cyclohexaniques de concentrations plus élevées ($C > 5.10^{-6}ML^{-1}$) la FR du monomère disparaît. En ce qui concerne la phosphorescence T→S, son intensité et la finesse de ses bandes diminuent quand la concentration augmente; elle disparaît quand la concentration atteint $10^{-2}ML^{-1}$. Mais on observe alors la FR de l'excimère qui présente la même composition spectrale que la fluorescence directe.

B/ - EFFET DE LA TEMPERATURE

1 - Emissions rapides

Quand la température s'élève, qu'il s'agisse des solutions concentrées vitreuses (éthanol) ou cristallisées (alcanes) on n'observe pas de changement dans la composition spectrale de la fluorescence directe mais seulement une diminution lente des intensités des bandes violette et bleue. Au dessus de la température de fusion de ces solvants, seule la fluorescence violette persiste.

Avec le cyclohexane, on observe un comportement différent quand la température augmente; entre -196°C et -100°C, aux bandes violette et bleue (avec ses épaulements) s'ajoutent deux nouveaux épaulement en 18 400 et 17 150 cm^{-1}; à partir de -100°C l'épaulement centré en 19 700 cm^{-1} apparaît plus nettement, son intensité devenant comparable à celle de la bande bleue (21 000 cm^{-1}) de l'excimère (Fig.IV,4).

Quand la solution devient liquide, c'est la bande violette du monomère qu'apparaît, tandis que l'intensité de la bande verte de l'excimère devient négligeable. Au cours de ce réchauffement, on note un déplacement de la bande bleue : son maximum passe de 21 000 cm^{-1}, jusqu'à 21 400 cm^{-1} quand la température s'élève de -196°C à -0°C.

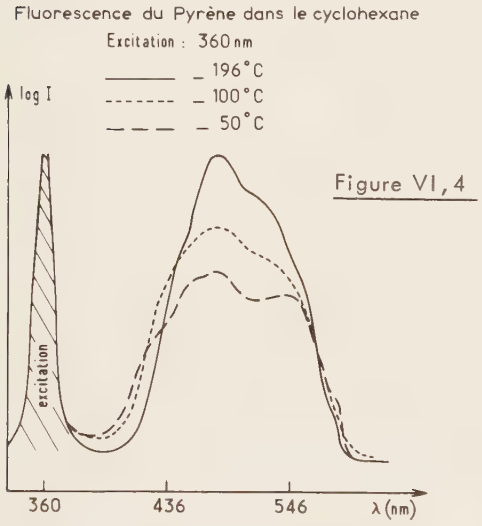
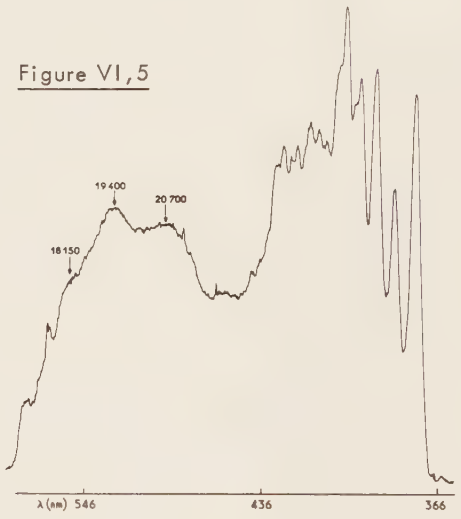


Figure VI,4

Figure VI,5



2 - Emissions retardées

Dans les alcanes, l'émission retardée de l'excimère reste toujours très faible et diminue rapidement quand la température augmente. L'intensité élevée de la phosphorescence T→S ne varie pratiquement pas depuis -196°C jusqu'à sa disparition rapide au moment de la fusion du solvant.

Dans l'éthanol au contraire, comme nous l'avons vu au chapitre V, l'intensité de la FR (monomère et excimère) varie fortement avec la température. Mais quand elle est intense, son spectre ne se limite plus à la bande bleue de l'excimère mais s'étend du côté des grandes longueurs d'onde où apparaissent deux nouveaux maximums centrés en 19 400 et 18 150 cm^{-1} (Fig. VI,5).

Avec les solutions dans le cyclohexane, l'émission retardée bleue verte est de même composition spectrale que la fluorescence directe. Mais pour une même température, son intensité varie fortement selon le mode de refroidissement. Si la solution a été préalablement

trempée, au réchauffement cette émission apparaît brusquement dès -150°C; elle diminue ensuite lentement pour disparaître vers -50°C. Au contraire, au cours du refroidissement lent, l'intensité est maximum à -100°C et elle est environ vingt fois plus élevée que celle obtenue avec la trempe (Fig.VI,6). A cette température les bandes vertes sont plus intenses que la bande bleue. A -130°C, ne subsiste que la bande bleue avec une très faible intensité.

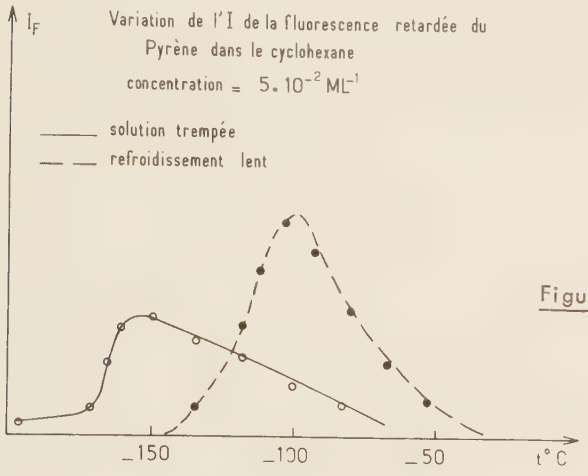


Figure VI,6

VI,A-2 CONCLUSION

Ainsi quand on passe des solutions étendues aux solutions concentrées, les fluorescences, directe et retardée, diffèrent profondément par leurs compositions spectrales et leurs comportements sous l'effet de la variation de température.

Si on se limite au cas des solvants vitreux, on sait que les solutions moyennement étendues sont toujours sursaturées et qu'une précipitation des molécules de soluté s'amorce au réchauffement quand le solvant devient pâteux (effet Muel).

On peut supposer que si la solution vitreuse est suffisamment concentrée, cette précipitation se produit au refroidissement et peut conduire à la formation de cristallites.

Dans le cas des alcanes-n, relativement peu de molécules de soluté sont emprisonnées dans les sites du solvant et la majorité se retrouve sous forme de cristallites. Avec le cyclohexane, où la solidification se produit à + 6° alors que le liquide est encore relativement fluide, cette précipitation se produit à coup sûr et c'est ainsi qu'en augmentant la concentration, on peut faire disparaître l'émission T→S du pyrène en solution cyclohexanique à -196°C.

C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier systématiquement les luminescences directes et retardées d'un cristal de pyrène à différentes températures.

VI - B LUMINESCENCE DU PYRENE CRISTALLISE

Nous avons toujours opéré sur des poudres cristallines finement broyées. Nous avons poussé la purification par fusion de zônes des différents échantillons commerciaux : "purissime" de Fluka, "pour scintillateurs" de Kodak, "pur" de Touzart et Matignon ..... jusqu'à disparition de la fluorescence "retardée" de l'anthracène impureté. Nous verrons que ce test peut encore être utilisé avec des échantillons pour lesquels la fluorescence sensibilisée de l'anthracène a disparu.

VI,B-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Emissions rapides

A -196°C, si l'on excite par la bande 376 nm, qui coïncide avec le maximum de la première bande d'absorption du monomère, la fluorescence directe consiste en une intense bande large, centrée sur 21 000 cm^{-1}, avec un épaulement du côté des grandes longueurs d'onde en 19 700 cm^{-1}.

Quand la température s'élève jusqu'à -100°C, l'intensité de la bande bleue décroît lentement, de sorte que l'épaulement vert, dont l'intensité ne varie pas, apparaît sous la forme d'une bande centrée sur 19 700 cm^{-1} accompagnée de deux nouveaux épaulements du côté rouge en 18 750 et 17 550 cm^{-1}. (Fig. VI,7).

Entre -100°C et +20°C, l'intensité et la structure de cette émission ne varient pratiquement pas.

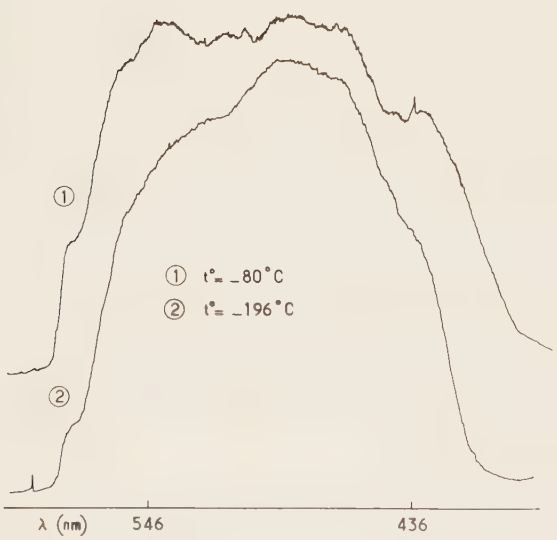


Figure VI,7

Si maintenant, à la température ordinaire, grâce au monochromateur, on découpe dans le flux d'un arc au xénon des bandes excitatrices de largeur 10 nm dont la longueur d'onde moyenne varie depuis 360 jusqu'à 410 nm, on voit se préciser une structure de la bande bleue verte, d'autant plus nette que, l'excitation se rapproche de 400 nm : cet effet de la bande excitatrice 400 nm s'observe à toutes les températures.

Si on centre l'excitation sur 410 nm, on réduit fortement l'intensité de l'ensemble du spectre de fluorescence mais la structure est nettement améliorée et l'on peut alors pointer les maximums des bandes (Tableau VI,1 et Fig.VI,8).

Fréquences	Intensité	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Attribution
21 450	F	0	0,0
20 200	F	1250	1239
19 900	f	1550	1550
18 750	mF	2700	1239 + 1550
17 550	mF	3900	2 x 1239 + 1550
16 200	f	5250	3 x 1239 + 1550

Tableau VI,1

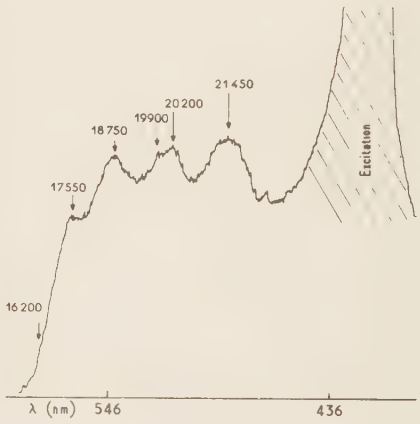


Figure VI,8

La bande bleue unique de l'excimère est entièrement recouverte par les deux premières bandes; le faible épaulement en 19 900 disparaît à la température de l'azote liquide.

De l'analyse vibrationnelle on tire deux fréquences fondamentales 1 250 et 1 550 cm^{-1}, qu'on peut identifier avec celles des vibrations intramoléculaires 1 239 et 1 550 cm^{-1} de la molécule de pyrène.

Quand au contraire, on éclaire par la bande d'absorption du monomère, la bande bleue de l'excimère est avantagée et comme elle se superpose à la structure obtenue avec 410 nm, l'ensemble se présente sous la forme d'une très large bande; cette superposition des deux émissions explique le déplacement apparent de la fluorescence lorsque celle-ci apparaît sous la forme d'une bande unique à travers un appareil peu dispersif comme le spectrophotophosphorimètre Aminco [VI,2].

2 - Emissions retardées

A -196°C, la FR est réduite à une bande bleue de très faible intensité. Mais, même avec nos échantillons les mieux purifiés, on observe également la phosphorescence T→S de l'anthracène, formée de raies très fines (Fig. VI,9).

Quand la température atteint - 160°C, la phosphorescence de l'anthracène impureté disparaît tandis que l'intensité de la bande bleue (21 000 cm^{-1}) augmente brusquement et qu'il apparaît un épaulement en 19 700 cm^{-1}.

Figure VI,9

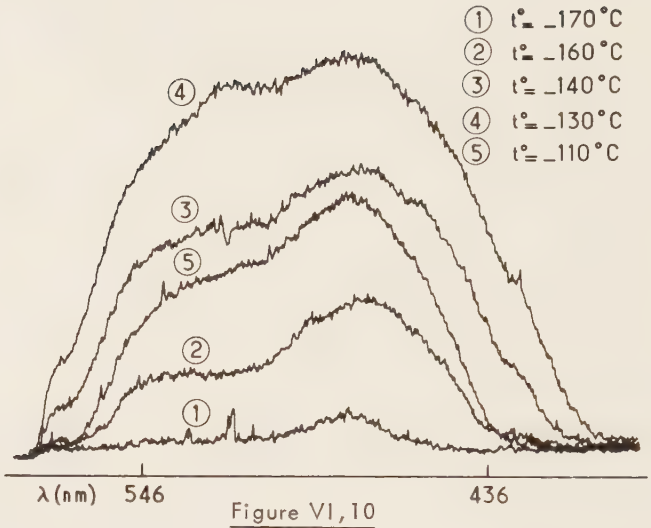


Figure VI,10

Quand la température s'élève, l'intensité de cette FR augmente rapidement, passe par un maximum vers -135°C et décroît ensuite lentement pour disparaître pratiquement à -50°C (Fig.VI,10). A -135°C, son intensité est environ 1000 fois plus forte qu'à -196°C et l'épaulement, primitivement en 19 700 cm^{-1}, est remplacé par trois bandes en 19 900, 18 750 et 17 550 cm^{-1}.

A son maximum d'intensité, la FR est cependant, environ plus de 1000 fois plus faible que la fluorescence directe qui, nous l'avons vu, ne varie pratiquement pas avec la température.

De la droite représentative de la variation du logarithme de l'intensité en fonction de l'inverse de la température (Fig.VI,11) on peut déduire une énergie d'activation de l'ordre de 1 130 cm^{-1}.

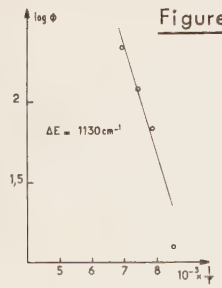
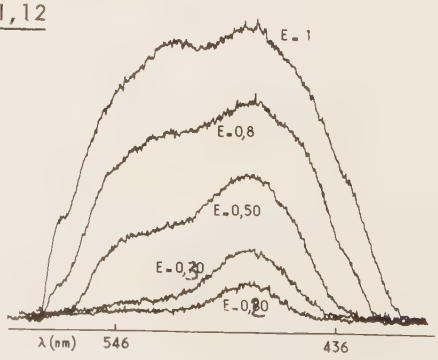


Figure VI,11

Nous avons également vérifié que, en opérant au maximum d'intensité, on peut, par réduction des flux excitateurs, vérifier que cette FR varie comme le carré de l'excitation. Aux faibles excitations, c'est seulement le maximum principal, c'est-à-dire la bande bleue qui apparaît sur nos clichés (Fig.VI,12). Si on remarque que l'émission retardée est beaucoup plus faible que la fluorescence directe, que son intensité diminue rapidement si on s'éloigne de la température de -135°C et si l'on réduit l'excitation, on s'explique que la structure de cette émission ait échappée à la plupart des auteurs, même ceux qui ont fait varier la température parce qu'ils n'ont pas opéré avec des excitations suffisamment puissantes.

Figure VI,12



Enfin, comme nous l'avons signalé à propos de la fluorescence directe, d'une part, si partant de la température ordinaire, on refroidit lentement la solution, on retrouve les variations d'intensité mais avec un décalage de + 20°C, et d'autre part, la bande excitatrice centrée sur 400 nm est plus efficace que celle centrée sur 376 nm.

Etude de la durée de vie

Les bandes bleue et verte ont la même durée de vie qui est assez faible à -196°C et ne varie que très peu quand la température augmente. Nous n'avons pu effectuer de mesures précises que dans le domaine de températures où cette FR est intense, c'est-à-dire entre -140°C et -50°C. Entre -196°C et -140°C et pour les températures supérieures à -30°C, les résultats des mesures sont moins précis et ne doivent être considérés que comme un ordre de grandeur (Tableau VI,2).

Tableau VI,2

t° C	_196	_140	_115	_100	_50	_+20
τ_{FR} (ms) cristal pur	~ 2,2	2,0	1,5	1,3	1,0	$\lesssim$ 0,1

On en conclut qu'un seul et donc même mécanisme est à l'origine des différentes bandes bleue et vertes de la FR.

Etude d'un échantillon dopé à l'anthracène

En fluorescence directe, c'est seulement aux fortes concentrations que le spectre de l'anthracène apparaît, mais c'est sous forme d'un faible épaulement de la bande bleue intense de l'excimère, du côté des courtes longueurs d'onde. En fluorescence retardée, au contraire, même aux très faibles concentrations, l'intensité relative de la FR sensibilisée de l'anthracène augmente par rapport à la bande bleue et on identifie nettement les bandes violettes caractéristiques des solutions d'anthracène. L'excitation par 400 nm, les avantage encore aux dépens de l'émission bleue et lorsque la température augmente leur intensité varie dans le même sens que l'émission bleue verte d'un cristal pur.

Si on réduit le flux excitateur, on fait disparaître successivement la bande verte, puis la bande bleue et seule persiste la FR sensibilisée de l'anthracène (Fig.VI,13).

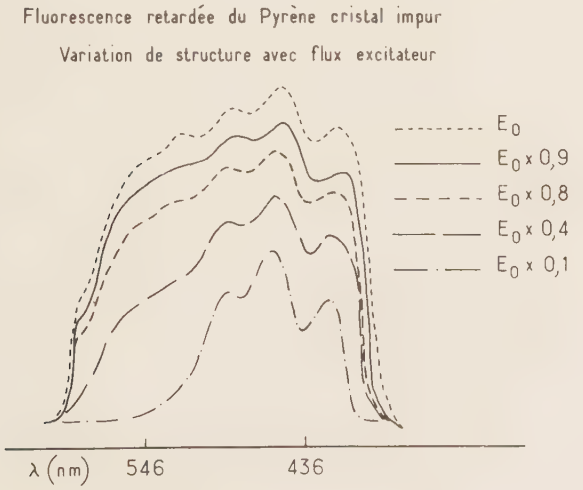


Figure VI,13

Si on mesure la durée de vie de la FR de l'anthracène aux différentes températures, on trouve des valeurs analogues à celle de la bande bleue verte mesurée sur le cristal pur (Tableau VI,3).

Tableau VI,3

t° C	_196	_140	_115	_100	_50	+20
τ_{FR} (ms) anthracène	~ 3,2	2,7	2,4	2,4	1,7	$\lesssim$ 0,1

De cette étude des luminescences d'un cristal de pyrène à différentes températures nous pouvons retenir dès à présent :

1°/ - la superposition à la bande bleue de l'excimère, d'une bande structurée, plus étendue vers le vert

2°/ - une rapide augmentation de l'intensité de la FR avec la température dans l'intervalle -160°C, -130°C et une meilleure efficacité d'une excitation centrée sur 400 nm, donc en dehors du spectre d'absorption du cristal.

VI,B-2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A/ - Généralités sur l'excimère du pyrène

Le comportement de la luminescence du cristal de pyrène est très étroitement lié à sa structure cristalline : on sait que les molécules y sont empilées par paires, avec leurs plans parallèles et distants de 3,53 Å, à raison de 2 paires dans la maille d'un réseau monoclinique. Si l'une des molécules est portée dans son état excité, cette structure est favorable à la formation de dimères excités, ou excimères, ce qui entraîne, dans le cas des solutions concentrées comme dans le cas des cristaux, l'émission d'une bande bleue non structurée alors qu'avec les solutions étendues on obtient une bande violette structurée.

Nous rappelerons tout d'abord, les conclusions des théoriciens en ce qui concerne les prévisions des niveaux excités de l'ensemble des 2 molécules, en fonction de la distance des plans moléculaires. Mais remarquons déjà que, la fréquence émise étant sensiblement la même dans le cristal et dans la solution, on doit poser que la distance des plans des molécules dans l'excimère doit être sensiblement la même dans les deux cas.

C'est pour l'interprétation de la fluorescence directe des solutions de pyrène que Förster [VI,3] a introduit la notion d'excimère ou molécule double stable dans l'état excité. Une molécule de pyrène portée dans son état S^* excité par absorption de photons de fréquence supérieure à 26 800 cm^{-1} peut se coupler avec une molécule dans l'état fondamental. En supposant les plans moléculaires parallèles, l'interaction dipole-dipole des moments de transition permet de prévoir l'éclatement du niveau S^* du monomère en deux niveaux singulets (Fig.VI,14). Mais la fluorescence du dimère qui correspond à la transition à partir du niveau le plus bas et qui s'observe, quoique interdite par symétrie, est de longueur d'onde plus grande que celle du monomère. Effectivement la bande large spécifique de l'excimère a son maximum en 20 700 cm^{-1} tandis que la bande 0-0 du monomère se trouve en 26 850 cm^{-1}. Le rapprochement des plans des deux molécules ne dure que le temps de l'excitation. On comprend pourquoi aucune autre bande d'absorption que celles du monomère n'apparaît en solution même concentrée, contrairement à ce qu'on observerait si les dimères étaient stables dans l'état fondamental (cas des solutions de Rhodamine B par exemple rapporté dans le mémoire de Förster).

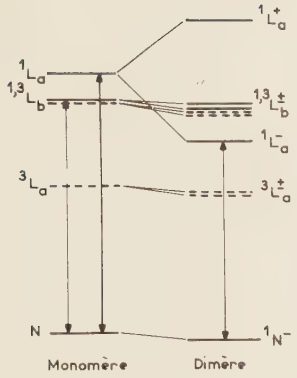


Figure VI,14

Si l'on passe au cristal, où toutes les molécules de pyrène sont réparties en paires avec leurs plans parallèles et à des distances relativement faibles (3,53 Å) on doit prévoir, et c'est ce qu'on observe, que l'émission de fluorescence est uniquement celle de l'excimère.

B/ - Théorie de Murrell et Tanaka [VI,4]

A partir de la différence d'énergie des niveaux singulets les plus bas du monomère et de l'excimère, on peut espérer remonter à la distance des plans moléculaires au moment de l'émission. Différents modèles théoriques ont été proposés [VI,5] : soit un état de transfert de charge, soit un état de résonance d'excitation. Murrell et Tanaka ont montré que les changements observés dans les spectres, ne peuvent s'expliquer que si on tient compte du recouvrement des orbitales des deux monomères.

Nous reportons dans la Fig. VI,15 les résultats de ces deux auteurs, relatifs au pyrène. On y trouve la variation avec la distance R (en Å) des plans moléculaires des énergies des niveaux singulet $^1L^-_a$ et triplet $^3L^-_a$ les plus bas. Leurs calculs laissent prévoir une différence, variable avec R non seulement entre les énergies des états singulets mais encore entre les énergies des triplets quand on passe du monomère au dimère.

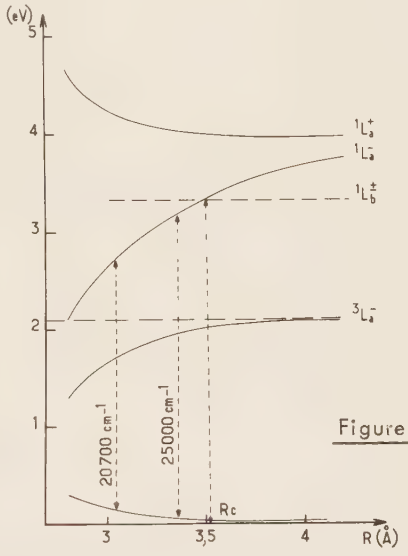


Figure VI,15

On voit que, pour une distance R_c égale à celle des molécules dans le cristal, l'interaction reste faible et qu'on peut confondre les états électroniques de la paire avec ceux du monomère. On comprend alors que le spectre d'absorption du cristal diffère peu de celui de la solution.

Si maintenant on rapporte sur la courbe représentative de l'état singulet excité la valeur 20 700 cm^{-1} relative à l'énergie de la bande d'émission de l'excimère, qui est sensiblement la même dans la solution et dans le cristal, on voit qu'il faut admettre que dans ces deux cas, dans le dimère excité, la distance des plans moléculaires est de l'ordre de 3,05 Å ce qui implique que dans le cristal la distance des molécules d'une même paire diminue de 0,45 Å lorsque l'une des molécules est portée dans l'état S^* excité (Förster [VI,6]).

Dans le cas de la solution si l'excitation disparaît (par émission de la fluorescence de l'excimère ou par désactivation sans émission) ou si par conversion intersystème le dimère est porté dans son état triplet de plus basse énergie, l'interaction entre les deux molécules disparaît. Les molécules se séparent et qu'il s'agisse donc de l'état fondamental ou de l'état triplet, on trouve toujours les niveaux de la molécule isolée. C'est ainsi que même avec les solutions concentrées et rigidifiées où l'émission bleue de l'excimère est très importante, on ne trouve pas d'émission T⟶S autre que celle du monomère.

Dans le cas du cristal où dans l'état fondamental la distance des plans moléculaires est égale à 3,53 Å, nous voyons que si dans l'état excité cette distance était maintenue

constante, d'après le schéma de Murrell et Tanaka, les niveaux singulet et triplet de l'excimère seraient confondus avec ceux du monomère. Dans le cas du singulet, l'étude de la fluorescence nous a montré que l'interaction est suffisamment élevée pour que, dans l'excimère, les molécules se rapprochent à la distance de 3,05 Å; dans le cas du triplet où l'interaction est beaucoup plus faible (celle due à l'exciton disparaît) la distance doit rester voisine de 3,53 Å et l'énergie du triplet de l'excimère est pratiquement celle du monomère.

Mais supposons que pour certaines paires du cristal, sous l'effet d'une contrainte, la distance des plans moléculaires soit ramenée et maintenue à une valeur inférieure à 3,53 Å, on peut alors prévoir pour ces couples, d'après le schéma de Murrell et Tanaka, une émission de longueur d'onde plus grande que celle du monomère aussi bien en fluorescence qu'en phosphorescence $T \rightarrow S$. Comme la distance dans l'état S^* excité ne dépend pas de la distance initiale, on peut prévoir que l'émission $S^* \rightarrow S$ aura une fréquence voisine de celle de l'excimère en solution. On peut de plus les considérer comme de véritables dimères, stables dans l'état fondamental, et prévoir d'une part, une absorption de fréquence plus élevée que celle du monomère et d'autre part, une émission mieux structurée que celle de l'excimère.

C/ Les excitons dans un cristal de pyrène

En ce qui concerne l'exciton singulet, c'est-à-dire le transfert de l'énergie d'excitation de la molécule portée dans l'état S^* le plus bas, la structure particulière du cristal de pyrène se traduit par un piégeage de l'énergie électronique, puisque le niveau excité S^* le plus bas de l'excimère est très au dessous de celui du cristal qui, nous l'avons vu, est pratiquement celui de la molécule isolée; de sorte qu'il ne peut s'établir de résonance entre une paire excitée et la paire voisine dans l'état fondamental.

La profondeur des pièges qui atteint 6 000 cm^{-1} élimine la possibilité d'un retour dans la bande de l'exciton sous l'effet d'une élévation de température et corrélativement la FR ne pourra avoir comme origine que l'annihilation de l'énergie électronique de deux triplets.

Si dans les solutions fluides, il s'agit de triplets portés par deux molécules différentes qui viennent au contact, dans les cristaux, il s'agit de deux excitons triplets qui après transfert à travers le cristal atteignent deux molécules voisines. Ce n'est d'ailleurs qu'à partir de l'existence d'une FR qu'on a pu conclure à l'existence d'un exciton triplet dans les cristaux moléculaires puisqu'on n'observe pas l'émission $T \rightarrow S$ dans la majorité des cas (acènes par exemple) [VI,7].

Dans le cas du pyrène, contrairement à ce qui se passe pour le niveau singulet, on peut envisager le transfert de l'énergie par exciton triplet sans craindre le piégeage par les paires de molécules puisque, lorsqu'une des molécules par conversion intersystème, est portée dans l'état triplet le plus bas, l'interaction cesse entre les molécules d'une paire normale, où $R = 3,53$ Å; dans ces conditions l'énergie de l'état triplet de l'excimère est sensiblement la même que celle de la molécule isolée et peut passer sur les molécules voisines par un mécanisme d'énergie d'échange.

D/ - Interprétation de l'effet de la température : pièges

Mais l'effet important de la température sur l'intensité de la FR montre que la quasi totalité des excitons triplets est piégée. [VI,8]

Dans le cas général, on peut d'abord prévoir un piégeage par des molécules d'impuretés dont l'état triplet est plus bas que celui du pyrène, c'est le cas de l'anthracène par exemple. Effectivement aux très basses températures, on observe l'émission $T \rightarrow S$ sensibilisée de l'anthracène; comme la différence d'énergie des triplets de l'anthracène et du pyrène s'élève

à 2000 cm^{-1}, aucun retour dans l'exciton triplet ne peut être envisagé aux températures voisines de -160°C, qui est la température où l'on observe à la fois la T→S de l'anthracène et un rapide accroissement de la FR du cristal de pyrène.

Si les pièges efficaces étaient dûs à une impureté, il faudrait, d'après la valeur de l'énergie d'activation, prévoir pour le niveau triplet de cette impureté une fréquence inférieure de 1 130 cm^{-1} à celle du pyrène. Or, on ne trouve aucune phosphorescence de molécule isolée dans la région spectrale correspondante.

C'est pourquoi nous supposons que les pièges sont constitués par des défauts de cristallisation, le plus probable étant constitué par deux couples de molécules dont la distance est inférieure à 3,53 Å.

On peut prévoir, du point de vue optique, le comportement suivant de ces défauts :

1°/ - Une émission $S^* \rightarrow S$ partiellement interdite par symétrie comme celle de l'excimère des couples normaux et de fréquence sensiblement la même puisque dans l'état excité, la distance des plans moléculaires ne dépend pas de la distance initiale dans l'état fondamental. Cette émission doit apparaître structurée du côté des grandes longueurs d'onde puisque les niveaux vibroniques sont mieux définis à cause de l'interaction non négligeable dans l'état fondamental.

2°/ - Une bande d'absorption dont la fréquence est liée à la distance des molécules dans l'état fondamental et dans l'état excité. Pour une distance R des plans moléculaires inférieure à 3,53 Å, d'après le schéma énergétique de Murrell et Tanaka, cette fréquence est plus basse que celle de la molécule isolée et donc que celle des paires normales du cristal.

Nous prendrons pour longueur d'onde de la bande $^1L_a^-$ du défaut, celle de la bande excitatrice de plus grande efficacité pour l'obtention de la FR du cristal, soit 400 nm. Un argument en faveur de notre choix peut être tiré du déplacement de 2100 cm^{-1} vers le rouge de la limite d'absorption du cristal du pyrène quand on le soumet à une pression de 25 Kbar : la bande ^1L_a passerait ainsi de 355 nm à 384 nm, la distance des plans des paires normales se rapprochant de celle des défauts.

Nous devons adopter une distance initiale qui confirme les prévisions de Murrell et Tanaka, en ce qui concerne les variations des fréquences des bandes $S^* \rightarrow S$ et $T \rightarrow S$ quand on passe du cristal (ou de la molécule isolée) au défaut. Avec une distance de 3,35 Å, on prévoit à la fois une absorption $S^* \rightarrow S$ en 25 000 cm^{-1} et un niveau triplet le plus bas en 15 750 cm^{-1}.

3°/ - L'émission T→S du défaut est doublement interdite : par changement de spin et par symétrie (comme toutes les émissions de l'excimère). Ainsi on n'observe pas l'émission T→S des couples normaux à cause de l'exciton (comme dans les acènes) et on n'observe pas celle des pièges à cause de l'interdiction par symétrie.

Il nous faut maintenant préciser le rôle de ces défauts dans le mécanisme des fluorescences directe et retardée lorsque la température vient à varier.

A -196°C, on observe seulement les fluorescences directes, qui ne passent pas au phosphoroscope, c'est-à-dire, celle de l'excimère (bande bleue non structurée) superposée à celle des défauts. En l'absence d'exciton singulet, on doit avantager la fluorescence directe des défauts par rapport à celle de l'excimère en faisant varier la bande excitatrice de 376 à 400 nm. L'ensemble de l'émission directe varie peu avec la température.

C'est seulement au réchauffement, à partir de -160°C, qu'apparaît la FR; nous avons signalé que son intensité augmente rapidement jusqu'à -130°C, diminue ensuite lentement et devient négligeable vers -50°C.

A basse température, sous l'effet des transferts triplet-triplet, l'énergie des triplets du pyrène est totalement piégée dans les défauts. Il n'y a pas de possibilité d'annihilation pour ces triplets isolés. Quand la température s'élève, une partie de cette énergie revient dans la bande de l'exciton triplet et on dispose maintenant de triplets mobiles à travers le cristal, on peut donc en envisager l'annihilation.

a) - Les deux molécules d'une même paire peuvent se trouver simultanément portées dans l'état triplet; l'annihilation de leur énergie électronique est à l'origine d'un état singulet excité retardé qui contribue à la FR de l'excimère.

b) - Comme les pièges et les impuretés sont déjà portés à l'état triplet de durée de vie beaucoup plus longue que celle de l'exciton (puisqu'il s'agit maintenant d'état triplet de la molécule isolée), il suffit qu'un triplet mobile du cristal vienne sur la molécule de pyrène voisine du défaut ou de l'impureté pour que par annihilation mixte, on obtienne l'état singulet excité relatif au triplet le plus bas; on obtient ainsi la FR du défaut de l'anthracène mais la durée de vie est maintenant celle du triplet le plus court, donc ici la durée de vie de l'exciton.

Ce mécanisme d'annihilation "mixte" avantage la FR des défauts et des impuretés par rapport à celle des paires normales, donc des excimères normaux. En effet, la concentration des excitons mobiles est toujours très faible devant celle des excitons piégés de sorte que la rencontre de deux excitons mobiles sur une même paire est beaucoup moins probable que celle d'un exciton mobile et d'un exciton piégé.

La bande 400 nm relative au piège, qui pénètre profondément dans le cristal s'avère plus efficace pour exciter un nombre élevé de pièges que la bande 376 nm, relative au cristal qui n'intéresse que les pièges situés à l'intérieur d'une couche superficielle de très faible épaisseur. Dans ce dernier cas, comme il n'existe pas d'exciton singulet, l'excitation des pièges est subordonnée à la conversion intersystème des excimères, qui précède le transfert par exciton triplet.

En résumé, en faisant l'hypothèse que dans le cristal il existe des défauts constitués par des paires de molécules dont la distance 3,35 Å est inférieure à celle (3,5 Å) des paires normales, on peut expliquer par leur effet de pièges et par les énergies de leurs états excités, singulet et triplet, le comportement des fluorescences directe et retardée du cristal de pyrène aux différentes températures et sous différentes excitations.

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons étendu à différents carbures aromatiques les recherches que B.Muel avait effectuées sur les solutions rigidifiées de 3-4 Benzopyrène lorsqu'il découvrit la fluorescence retardée et qu'il démontra que cette émission pouvait s'expliquer par l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet.

L'étude de la variation de l'intensité de la FR avec la température, la concentration et le flux excitateur,nous ont permis de confirmer dans tous les cas l'hypothèse de l'annihilation.

Ce transfert de l'énergie électronique depuis l'état triplet, n'intervient pratiquement qu'au contact des deux molécules excitées, et c'est pourquoi la FR des solutions fluides suit les lois de la diffusion. Par contre, dans les solutions rigidifiées, le mécanisme est moins évident. L'étude des solutions cristallisées de carbures aromatiques, dopées au benzène, nous a permis de confirmer une hypothèse parmi celles avancées par Muel : à savoir que l'annihilation ne se produit dans les solutions vitreuses qu'entre les deux molécules venues au contact au moment de la solidification et qu'en conséquence,la FR doit disparaître dans les solutions cristallisées où les molécules de soluté sont bien isolées dans les sites du réseau cristallin du solvant.

Des mesures plus précises de la température à laquelle on observe la flambée de la FR (effet Muel), à quelques degrés au dessous de la température de fusion et l'élimination de toute thermoluminescence, nous ont permis d'avancer une hypothèse sur l'origine de l'effet Muel : dans le solvant devenu pâteux, la sursaturation cesse et s'accompagne d'une intense diffusion des molécules de soluté qui est à l'origine de la formation de nombreuses paires précédant l'apparition d'agglomérats. La flambée n'est considérable que si une forte excitation permet de conserver une forte concentration des triplets malgré leur intense désactivation.

A l'occasion de l'étude de la FR sensibilisée nous avons été amenés à envisager l'effet des différents types de transfert de l'énergie électronique et nous avons trouvé que les transferts $^1D \rightarrow {}^1A$ interviennent après l'annihilation $^3D + {}^3D$, tandis que les transferts $^3D \rightarrow {}^3A$ précèdent l'annihilation mixte qui porte dans l'état S^* la molécule dont le niveau triplet est le plus bas. Cette annihilation mixte explique l'importance relative de la FR de l'impureté.

De nombreux auteurs ayant envisagé la formation transitoire d'un excimère, c'est-à-dire l'association à courte distance après annihilation d'une molécule excitée dans l'état singulet et d'une molécule dans l'état fondamental, nous avons étudié en détail le comportement des solutions de pyrène où l'excimère est aussi stable que le monomère excité. Nous avons pu montrer en comparant le comportement de la fluorescence directe et celui de la fluorescence retardée de l'excimère ou d'une impureté, qu'on pouvait rendre compte de toutes ces luminescences en supposant simplement qu'après l'annihilation, il s'était formé un singulet excité retardé dont l'émission pouvait être celle du monomère ou de l'excimère suivant que la rencontre avec une molécule dans l'état fondamental se produisait après ou avant sa désactivation.

Cependant aux fortes concentrations de pyrène, on voit apparaître de nouvelles bandes tant en fluorescence directe que retardée. Nous avons attribué ces bandes aux cristallites qui se forment quand on refroidit la solution, puisque nous avons retrouvé dans le cristal ces émissions avec les mêmes caractéristiques (effet de la température, composition spectrale).

L'étude systématique des luminescences de cristaux de pyrène nous a permis d'expliquer à partir des défauts du cristal la composition spectrale et la forte variation avec la température des intensités; ces défauts étant constitués par des paires de molécules (sandwich) dont la distance entre les plans moléculaires serait inférieure à celle des paires normales du cristal.

En conclusion, les recherches sur le mécanisme de la FR des solutions nous ont amené, dans le cas des FR sensibilisées, à une étude critique des transferts d'énergie moléculaire en solution et dans le cas des excimères à la comparaison des solutions concentrées de pyrène et du cristal où nous avons invoqué les transferts par exciton. Rappelons enfin que l'étude de l'effet Muel nous a permis de déceler d'importants mouvements de diffusion des molécules de soluté lorsque sous l'effet d'une élévation de température, une solution passe de l'état rigide à l'état pâteux.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

[I,1] P.P. DIKUN , Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 20 (1950) 193.

[I,2] R.WILLIAMS, J.Chem.Phys. 28 (1958) 577.

[I,3] R.STEVENS, E.HUTTON et G.PORTER , Nature 185 (1960) 917.

[I,4] E.HUTTON, B.STEVENS, Spectrochimica Acta 18 (1962) 1125.

[I,5] Th.FÖRSTER, I.U.P.A.C. Molecular spectroscopy p.121 Butterworths London (1962).

[I,6] S.CZARNECKI,Bull.de l'Acad.Polon.Sciences IX,7 (1961) 561.

[I,7] C.A.PARKER et C.G. HATCHARD , Proc.Roy.Society A. 269 (1962). 574.
C.A.PARKER et C.G. HATCHARD, Proc.Chem.Society GB (1962) 386.
C.A.PARKER , Proc.Roy.Society 276 (1963) 125.
C.A.PARKER, Nature 200. 4904 (1963) 331.
C.A.PARKER, Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).

[I,8] B.MUEL - C.R.Acad.Sciences 255, 23 (1962) 3149.
Thèse Paris (1962).

[I,9] B.STEVENS, M.S. WALKER et E. HUTTON, Proc.Chem.Society G.B. (1963) 62.

[I,10] A.B.ZAHLAN, S.Z.WEISZ, R.C. JARNAGIN, M.SILVER, J.Chem.Phys. 42 (1965) 4244.

[I,11] G.FINGER , Giessen 1968.

[I,12] M.D. KHALUPOVSKII, Optics and spectroscopy 9,(1960), 274.

[I,13] R.G.KEPLER, J.C. CARIS, P.AVAKIAN, E. ABRAMSON, Phys.Rev.Letters 10,(1963) 400.

[I,14] Y. ROUSSET, C.R.Acad.Sciences 260,(1965),6834.

CHAPITRE II

[II,1] R.LOCHET et A. ROUSSET, Journal de Physique 21, (1960),102S.

[II,2] Y. ROUSSET, F. DUPUY, R. LOCHET, Rev.Phys.Appliquée 3, (1968), 250.

[II,3] R.LOCHET, J.CLASTRE, Revue d'optique, 29, (1950), 273.

[II,4] R. LOCHET, Y. ROUSSET, Journal de Physique 24, (1963), 286.

[II,5] G.PORTER, F. WILKINSON, Proc.Royal Society, A 264, (1961), 1.

CHAPITRE III

[III,1] B. MUEL - Thèse Paris (1962).

[III,2] A. MARTINEZ - C.R.Acad.Sciences 255, (1962), 491.
Thèse Bordeaux, (1967).

[III,3] C.A.PARKER et C.G.HATCHARD, Proc.Roy.Society A.269 (1962) 574.
Photoluminescence of solutions Elsevier Amsterdam 1968.

[III,4] EV.SHPOLSKII, Sov.Phys.USPEKI, 5, (1962), 522.

[III,5] C.COURPRON, R.LOCHET, Y.MEYER et A. ROUSSET, C.R.Acad.Sciences, 250,(1960), 3095.

[III,6] R.LOPEZ-DELGADO, Thèse Paris (1969).

[III,7] T.AZUMI et SP Mc.GLYNN, J.Chim.Phys.38 (1963) 2773.

[III,8] Th.FÖRSTER, Disc.Faraday Soc. 27, (1959), 7.

[III,9] G.GOUMET, F.DUPUY, G. NOUCHI, C.R.Acad.Sciences 267, (1968), 41.
M.MARTINAUD, Thèse IIIème cycle, Bordeaux (1969).

[III,10] A.MARTINEZ, D.DORIGNAC, C.R.Acad.Sciences 266, (1968), 605.

[III,11] D.DORIGNAC, Thèse IIIème cycle, Bordeaux (1968).

CHAPITRE IV

[IV,1] B.MUEL, C.R.Acad.Sciences Paris, 255, (1962), 3149.
Thèse Paris (1962).

[IV,2] C.A.PARKER et C.G.HATCHARD, Proc.Chem.Soc.GB (1962), 386.

[IV,3] V.L.ERMOLAEV, E.B. SVESHNIKOVA, Sov.Phys.Dok.8(1963) 373.

[IV,4] Th.FÖRSTER, Disc.Farad.Soc. 27 (1959) 7.

[IV,5] A.MARTINEZ, Thèse Bordeaux (1967).

[IV,6] V.L.ERMOLAEV, A.N.TERENIN Dokl.Akad.Nauk.URSS 85 (1952) 547.
J.Chim.Phys. 55 (1958) 698.

[IV,7] G.PORTER, F.WILKINSON, Proc.Roy.Soc. A 264 (1961) 2.

[IV,8] H.L.J. BACKSTRÖM, K.SANDROS, Acta.Chem.Scand. 12(1958).823 et 14 (1960) 48.

[IV,9] C.A.PARKER, Proc.Roy.Soc. 276, (1963), 125.
Triplet state, Beyrouth, (1957).
Photoluminescence of solutions, Elsevier Amsterdam, (1968).

CHAPITRE V

[V,1] Th.FÖRSTER et K.KASPER, Z.electrochem. 59(1955), 976.

[V,2] Th.FÖRSTER, I.U.P.A.C. Molecular spectroscopy, p.121, Butterworths London (1962).

[V,3] B.STEVENS, Spectrochimica Acta 18, (1962), 439.

[V,4] C.A.PARKER et C.G.HATCHARD, Proc.Roy.Soc. A.269, (1962), 574.
Trans.Faraday Soc. 59, (1963), 284.

[V,5] J.B. BIRKS, J.Chem.Phys. 67, (1963), 2199.

[V,6] F.DUPUY, Y.ROUSSET, C.R.Acad.Sciences Paris, 261, (1965), 3075.

[V,7] J.B.BIRKS, B.N.SRINIVASAN, S.P.Mc GLYNN, J.of Mol.Spectroscopy 27 (1968) 266.

[V,8] B.STEVENS, I.BAN, Mol.Crystals GB 4, (1968), 173.

CHAPITRE VI

[VI,1] Y.ROUSSET, F.DUPUY, R.LOCHET, Rev.Phys.Appliquée 3, (1968), 250.

[VI,2] J.B. BIRKS et A.A.KAZZAZ, (1966) J.Sc.Instrum. 43, 172.

[VI,3] Th.FÖRSTER, I.U.P.A.C. Molecular Spectroscopy p.121, Butterworths London (1962).

[VI,4] J.N. MURRELL et J. TANAKA, Mol.Phys. 7 (1964) 363.

[VI,5] J.B. BIRKS et A.A.KAZZAZ, Proc.Roy.Soc. A.304, (1968) 291 - on trouvera dans cet article une bibliographie très complète et une mise au point de l'étude théorique des dimères.

[VI,6] Th. FÖRSTER, I.U.P.A.C., Molecular Spectroscopy p.73, Butterworths London (1963).

[VI,7] Y. ROUSSET, Thèse Bordeaux (1969).

[VI,8] F.DUPUY, Y.ROUSSET, C.R.Acad.Sciences, Séance du 26 janvier 1970.

Vu et approuvé
Bordeaux, Février 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J.VALADE

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, Février 1970
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J.BABIN